GENERAL LIBRARY
1920
UNIV. OF

1917. No. 17 u. 18.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 96.

FÜNFTES UND SECHSTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.
Hermann Grossmann und Marie Wreschner: Über Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion 125

O. Hinsberg: Über Valenzzentren. III.
Das periodische System 166

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.
Wilhelm Wislicenus und Karl Schöllkopf: Über die Einwirkung von Oxalester auf β-Aminocrotonsäureester 174

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.
147. Ernst Schrader: Über Hydrazide u. Azide von Sulfocarbonsäuren. III. Die Einwirkung von Hydrazin auf o-Cyanbenzolsulfochlorid . . 180

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.
Maria Savelsberg: Nachtrag zu der Abhandlung: Über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehydcyanhydrin-Acetal) 186

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Jaroslav Milhauer: Über die Osmiumtetroxydreduktion durch Chlorwasserstoff. (Eingegangen 18. Januar 1919.)

Theodor Curtius und Otto Hofmann: Über die Einwirkung von Hydrazin und salpetriger Säure auf Di- und Triglykolamidsäureester. (Eingegangen 18. Januar 1919.)

Mitteilungen aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.

Über Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion;

von

Hermann Grossmann und **Marie Wreschner.**

Einleitung.

Schon im Jahre 1815 fand Biot, daß auch Lösungen amorpher Körper die Ebene des polarisierten Lichtes drehen. Der Zufall hatte ihn zu dieser Entdeckung geführt. Dann aber hat er in 35jähriger Arbeit die Erscheinungen der optischen Aktivität planmäßig erforscht und für alle Zweige dieses großen Gebietes grundlegende Arbeiten geschaffen. Im Schlußwort seiner letzten Abhandlung[1]) spricht er die Hoffnung aus, daß die künftigen Experimentatoren sich eingehend mit der Frage beschäftigen werden, welche besondere Art der Dispersion jede aktive Substanz besitzt. „Denn dies," so führt er aus, „ist eine spezifische Eigenschaft der Substanzen und ebenso wesentlich, wie die Existenz des Drehungsvermögens selbst."

Seit Biots Zeiten ist vieles auf dem Gebiete der optischen Aktivität gearbeitet worden. Durch die Le Bel-van't Hoffsche Theorie erlangten die polarimetrischen Messungen eine ganz besondere Bedeutung. Die Erscheinungen der Rotationsdispersion jedoch wurden verhältnismäßig selten näher untersucht, obwohl seit Einführung der Landoltschen Farbenfilter eine bequeme Methode gegeben war, Licht verschiedener Wellenlängen zu erzeugen. Erst in neuester Zeit sind einige Forscher der Biotschen Anregung gefolgt und haben vor allem den Einfluß des Lösungsmittels unter besonderer Berücksichtigung der Lichtart studiert. Solche Untersuchungsn wurden

[1]) Ann. chim. phys. [3] 59, 206 (1860).

ausgeführt von Patterson[1]), Winther[2]), Walden[3]) und Grossmann in Verbindung mit Rothgiesser[4]), Landau[5]), Bloch[6]), Brauer[7]), Ascher[8]) und Grün.[9])

Im März 1914 hatte die Faraday Society die Forscher aller Länder zu einer Diskussion über optische Aktivität eingeladen. Bei dieser Tagung spielte die Rotationsdispersion eine wichtige Rolle. Tschugaeff, Bruhat, Patterson, Lowry und Grossmann haben sich zu dieser Frage geäußert.[10]) Von Lowry wurde bereits der Versuch unternommen, die Messungen über das Gebiet des sichtbaren Spektrums hinaus auszudehnen, doch sind diese Arbeiten bis jetzt noch nicht abgeschlossen.

Eine allgemeine zusammenfassende Theorie für die Erscheinungen der Rotationsdispersion gibt es zurzeit noch nicht, doch wurden bereits eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten aufgefunden.

Die meisten farblosen optisch aktiven Substanzen zeigen eine normale Rotationsdispersion, d. h. ihre spezifische Drehung steigt regelmäßig an mit abnehmender Wellenlänge. So verhalten sich Quarz, Zucker sowie viele aktive Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Der Dispersionsquotient

$$\frac{[\alpha]_{\text{violett}}}{[\alpha]_{\text{rot}}}$$

ist für die meisten dieser Körper ungefähr = 2.

Doch schon Biot waren eine Reihe von Substanzen bekannt, bei denen die Dispersionskurven nicht regelmäßig ansteigen, sondern für irgend eine Farbe zwischen dem roten und dem violetten Ende des Spektrums ein Maximum oder ein Minimum zeigen. Manchmal wird die Nulllinie geschnitten, es tritt auch wohl für mehrere oder gar für alle Farben Achromatismus auf. In allen diesen Fällen sprechen wir von „anomaler Rotationsdispersion".

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 167 477 (1901); 81, 1097 (1902); 87, 313 (1905); 90, 1839 (1907); 93, 355, 936, 1836 (1908); 95, 321 (1909).

[2]) Z. physik. Chem. 41, 174 ff. (1902).

[3]) Z. physik. Chem. 17, 245 (1895); 55, 27 (1906); Ber. 32, 2849 (1899); 38, 386 (1905).

[4]) Z. physik. Chem. 73, 148 (1908). [5]) Z. physik. Chem. 75, 129 (1910).

[6]) Z. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. 1912, S. 20—79.

[7]) Inaug.-Diss. Berlin 1912. [8]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.

[9]) Inaug.-Diss. Berlin 1914.

[10]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

Eine übersichtliche Einteilung der bis jetzt bekannten Fälle anomaler Rotationsdispersion wird von Tschugaeff gegeben. Er unterscheidet drei Hauptgruppen:

Zur ersten Gruppe rechnet er alle die Fälle, in denen anomale Dispersion dadurch verursacht wird, daß zwei oder mehr optische aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Es kann sich dabei um willkürliche Mischungen handeln — Biot experimentierte mit Gemischen von rechtsdrehendem Campher und linksdrehendem Terpentinöl —, oder die verschiedenen Komponenten können durch elektrolytische Dissoziation, Hydrolyse oder Komplexbildung entstehen.

Zur zweiten Gruppe gehören alle die Körper, bei denen die anomale Rotationsdispersion im Zusammenhang steht mit einer Absorptionsbande im Spektrum der optisch aktiven Substanz. Hierher gehören vor allem die farbigen Lösungen, z. B. Kupfer- und Chromtartrate, aber auch einzelne farblose Körper, bei denen die Absorptionsbande im ultravioletten Lichte liegt. Dieses Phänomen wurde zuerst von Cotton[1]) beschrieben, später haben Mc Dowell[2]) und Grossmann[3]) auf diesem Gebiete gearbeitet.

Die dritte und letzte Gruppe endlich umfaßt die Körper, bei denen zwei asymmetrische Komplexe im Molekül einer aktiven Substanz vorhanden sind. Bei solchen hat Tschugaeff[4]) das Auftreten anomaler Dispersion beobachtet.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Fälle gehören ausschließlich der ersten Gruppe an. In den Lösungen der Wein- und Äpfelsäure muß man mindestens zwei optisch aktive Komponenten annehmen, die ganz verschiedenes Rotationsvermögen besitzen, während die Tartrate und Malate bei Zusatz von Natronlauge Komplexsalze bilden, welche sich in optischer Hinsicht ganz anders verhalten als die normalen Salze. Beide Arten der Rotationsänderung sollen in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

---

[1]) Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire. Thèse, Paris 1896.

[2]) Phys. Rev. 1905, S. 163.

[3]) Chem. Centr. 1908, II, S. 1936; Z. physik. Chem. 72, 93 (1910).

[4]) Ber. 44, 2023 (1911); 45, 2759 (1912).

Versuchsanordnung.

Die vorliegenden Versuche wurden mit derselben Apparatur ausgeführt, die schon Grossmann und Landau[1]), später Bloch, Brauer, Ascher und Grün[1]) bei ihren Studien über Rotationsdispersion benutzten.

Als Polarisationsapparat diente ein Landolt-Lippichscher Halbschattenapparat[2]) mit dreiteiligem Gesichtsfeld, welcher mittels Nonius und Lupe Ablesungen bis auf 0,01° ermöglichte. Als Lichtquelle wurde wieder die Nernst-Lampe[3]) verwendet, die von Grossmann zuerst für diese Zwecke eingeführt wurde. Sie ist wegen ihrer Helligkeit und Lichtkonzentration der früher vielfach verwendeten Auer-Lampe bei weitem vorzuziehen. Über die Lampe wurde ein Blechzylinder geschoben, welcher das Licht durch eine kreisrunde Öffnung vor den Apparat austreten ließ; vor diese Öffnung war eine Glimmerplatte gestellt, um die Wärmeentwicklung der Lampe unschädlich zu machen. Außerdem war noch ein Schirm vorhanden mit einer großen Öffnung für die Linse des Apparates und einer kleineren für die Beleuchtung der Teilkreisskala.

Der Halbschatten des Apparates wurde für alle Beobachtungen auf 10° eingestellt, da für das kurzwellige Strahlengebiet eine besondere Helligkeit notwendig ist.

Die Strahlen von verschiedenen Wellenlängen wurden mittels der Landoltschen Farbenfilter erzeugt. Die benutzten Filter sind nach ihrer Zusammensetzung und ihren optischen Schwerpunkten in nachstehender Tabelle vereinigt.

Die optischen Schwerpunkte für Nernst-Licht sind von Landau erstmalig bestimmt worden und wurden später noch von Brauer und Ascher kontrolliert. Auf die Verwendung des von Landolt angegebenen hellblauen Filters — 2 ccm Doppelgrün 0,02%, 2 ccm Kupfersulfat 15% — wurde verzichtet, weil hierbei das durchgelassene Licht sehr wenig monochromatisch ist, und dadurch die Messungen an Genauigkeit weit hinter denen in den übrigen Farben zurückbleiben. Eine

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 28, 3102 (1895).
[3]) A.E.G. Modell H 19950.

Lichtart	Dicke der Schicht in mm	Farbstoffe	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Substanz	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Auerlicht	Optischer Schwerpunkt in $\mu\mu$ für Nernstlicht
Rot	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	665,9	665,3 [1]
	20	Kaliummonochromat	10,0		
Gelb	70	Kaliumbichromat	6,0	589	589,4 [2]
Grün	20	Viktoriagelb	0,25	533,2	549 [3]
	20	Kupferchlorid $CuCl_2 + 2$ aq.	60,0		
Violett	20	Krystallviolett 5 B O	0,005	448,2	449,7 [4]
	20	Kupfersulfat $CuSO_4 + 5$ aq.	15,0		

Folge dieser Ungenauigkeit ist es auch, daß bei den verschiedenen Beobachtern die Werte für den optischen Schwerpunkt des hellblauen Lichtes recht erheblich differieren.

Als Polarisationsrohre wurden die Patentröhren der Firma Schmidt & Hänsch verwendet. Bei diesen ist ein vollständiges Auffüllen der Flüssigkeit nicht erforderlich, denn durch eine Erweiterung an dem einen Ende der Röhre wird verhindert, daß die entstehenden Luftblasen in das Gesichtsfeld gelangen. Besonders bei ätzenden Flüssigkeiten ist diese Vorrichtung von großem Wert, weil hierdurch das für die Metallteile der Röhre schädliche Überlaufen verhindert wird. Zur Verwendung kamen ausschließlich Rohre von der Länge 1 dm. Diese Länge war vorher mit einer Meßmaschine nachgeprüft und bis auf wenige tausendstel Millimeter genau befunden worden. Die Temperatur des Beobachtungsraumes wurde während der Messungen konstant gehalten. Vor jeder neuen Untersuchung und Lichtart wurde der Nullpunkt des Polarisationsapparates genau kontrolliert. Es wurde stets eine Serie von vier bis sechs Ablesungen gemacht, die Differenz der einzelnen Ablesungen betrug dabei 0,02° bis höchstens 0,04°

[1] Landolt, Das opt. Drehungsvermögen. 2. Aufl., S. 388.
[2] Landolt, a. a. O. S. 377.
[3] Winther, Z. physik. Chem. 41, 196 (1902).
[4] Landolt, a. a. O. S. 389.

je nach Lichtart und Winkelgröße. In vorliegender Arbeit sind stets die Mittelwerte der beobachteten Drehungsgrößen angegeben. Die spezifische Drehung $[\alpha]$ wurde aus den abgelesenen Winkeln α berechnet nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l.c};$$

l, die Länge des Beobachtungsrohres, war gegeben = 1 dm, die Konzentration c wurde durch genaue Wägungen der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Alle Werte wurden nach 24 Stunden noch einmal kontrolliert, um eine eventuelle Drehungsänderung mit der Zeit — Mutarotation — nicht zu übersehen.

Die für die Untersuchungen benutzten Chemikalien stammten von der Firma E. A. Kahlbaum und waren die reinsten, welche im Handel zu erhalten sind.

Experimenteller Teil.

I. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure.

Biot[1]) untersuchte die spezifische Rotation der rechtsdrehenden Weinsäurelösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und fand dafür die empirische Formel:

$$[\alpha] = A + B.e$$

(e bedeutet hier die Gewichtsmenge Wasser in einem Teil Lösung). Aus einer Serie von 15 Lösungen, wobei e von 0,4 bis 0,95 variierte, ergaben sich für rotes Licht und die Temperatur 12,68° die Werte:

$$A = -1{,}1799; \quad B = +14{,}315.$$

Da für die Konstante A, d. h. für die spezifische Drehung der reinen Substanz, sich ein negativer Wert herausstellte, so schloß Biot, daß die Weinsäure in wasserfreiem Zustande Linksdrehung zeigen müsse. Und in der Tat gelang es ihm 1849, an Platten von fester gegossener Weinsäure Linksdrehung zu beobachten. Eine 70 mm dicke Schicht zeigte bei 15° C einen

---

[1]) Mémoires de l'Acad. 15, 208 (1836).

Ablenkungswinkel $= -2°$. Diese Versuche sind in neuester Zeit von Bruhat[1]) wieder aufgenommen worden; er bestimmte die Rotationsdispersion der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure in festem und flüssigen Zustande. Bei 180° C beobachtete er Rechtsdrehung in allen Farben und eine normal ansteigende Dispersionskurve, unter 100° zeigte sich anomale Rotationsdispersion. Das ursprünglich im Violett liegende Drehungsmaximum wandert mit sinkender Temperatur allmählich zum Rot hinüber, die Dispersionskurve kehrt sich um und liegt bei 15° C schon fast ganz im negativen Gebiet. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man annehmen, daß in konzentrierter Weinsäurelösung sowie in geschmolzener Weinsäure sich linksdrehende Molekülkomplexe bilden. Sowohl steigende Temperatur wie zunehmende Verdünnung bewirken den Zerfall dieser Aggregate. Bei hohen Temperaturen und in wäßrigen Lösungen ist daher Rechtsdrehung zu beobachten.

Bei großer Verdünnung zeigt die Weinsäure noch weitergehende Änderungen des Drehungsvermögens. Die Erklärung hierfür ist in den Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation zu suchen. Man kann annehmen, daß bei der Weinsäure das ungespaltene Molekül ein anderes Rotationsvermögen besitzt als das Ion. Hieraus erklärt sich sowohl das abweichende Verhalten der Weinsäure gegenüber ihren Salzen als auch die starke Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei steigender Verdünnung. In nichtwäßrigen Lösungen wird die ohnehin geringe Dissoziation der Weinsäure — nach Ostwald ist diese erst bei einer Konzentration von 0,3 g im Liter zur Hälfte dissoziiert — stark zurückgedrängt, die Rechtsdrehung wird vermindert und geht endlich in Linksdrehung über. Diese Drehungsverhältnisse bieten im allgemeinen eine Bestätigung des von van't Hoff[2]) angegebenen Gesetzes:

„Die Änderung der Rotation mit der Konzentration geht Hand in Hand mit derjenigen durch das Lösungsmittel, und zwar zeigen die Drehungen in anderen Lösungsmitteln Werte, die sich der in konzentrierter wäßriger Lösung anschließen."

---

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I, 42 (1914). Die Bruhatschen Dispersionskurven sind im V. Teil dieser Arbeit wiedergegeben.

[2]) Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl.

In verdünnten wäßrigen Lösungen steigt die Dispersionskurve der Weinsäure regelmäßig an vom Rot zum Violett. In konzentrierten Lösungen treten Anomalien auf, die Kurve zeigt ein Maximum, dieses wandert bei wachsender Konzentration vom Violett zum Rot. Analoge Maxima beobachtete Ascher in alkoholischen Lösungen, noch deutlicher aber zeigt sich die Erscheinung, wenn Säuren als Lösungsmittel verwendet werden.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm einer 20 prozent. Weinsäurelösung nacheinander mit 2, 6, 10, 14, 18 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19 bei 15°) zusammengebracht. Dann wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Auf diese Weise blieb die Konzentration der Lösung an Weinsäure immer konstant $c = 6$, während der Gehalt an Salzsäure allmählich zunahm. Die für die Rotationsdispersion gefundenen Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf ein Mol Weinsäure kommen Mole HCl	$c = 6$	$t = 15°$		
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,00	15,83	19,00
2	3,05	α 0,54	0,72	0,75	0,72
		$[\alpha]$ 9,00	12,00	12,50	12,00
6	9,15	α 0,46	0,55	0,56	0,44
		$[\alpha]$ 7,66	9,16	9,30	7,33
10	15,25	α 0,33	0,44	0,32	0,12
		$[\alpha]$ 5,50	7,33	5,33	2,00
14	21,35	α 0,26	0,30	0,23	−0,02
		$[\alpha]$ 4,33	5,00	3,86	−0,33
18	21,45	α 0,15	0,20	0,11	−0,22
		$[\alpha]$ 2,50	3,22	1,83	−3,66

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 6$. $t = 15°$.

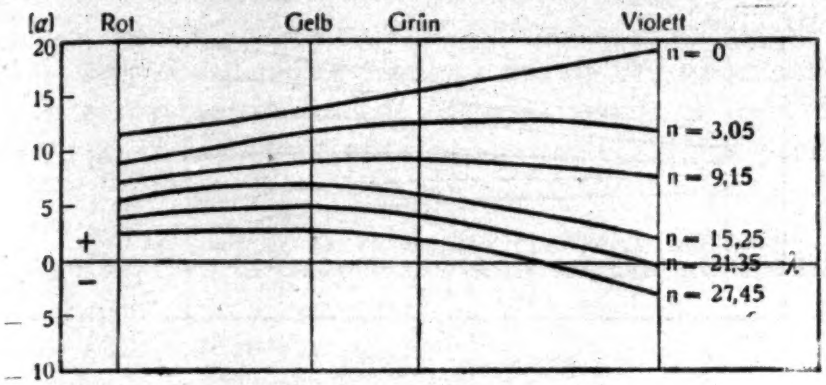


Tabelle Ia.

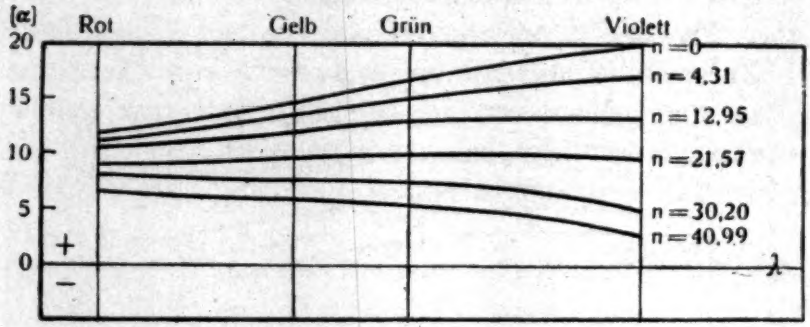
Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,14)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HCl	$c = 3$ $t = 15°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,36	0,44	0,50	0,60
		$[\alpha]$ 12,00	14,66	16,66	20,00
2	4,31	α 0,34	0,42	0,45	0,52
		$[\alpha]$ 11,33	14,00	15,00	17,33
6	12,95	α 0,32	0,36	0,40	0,38
		$[\alpha]$ 10,66	12,00	13,33	12,66
10	21,57	α 0,28	0,28	0,30	0,27
		$[\alpha]$ 9,33	9,65	10,00	9,00
14	30,20	α 0,25	0,20	0,20	0,15
		$[\alpha]$ 8,33	6,66	6,66	5,00
19	40,99	α 0,20	0,18	0,15	0,08
		$[\alpha]$ 6,66	6,00	5,00	2,66

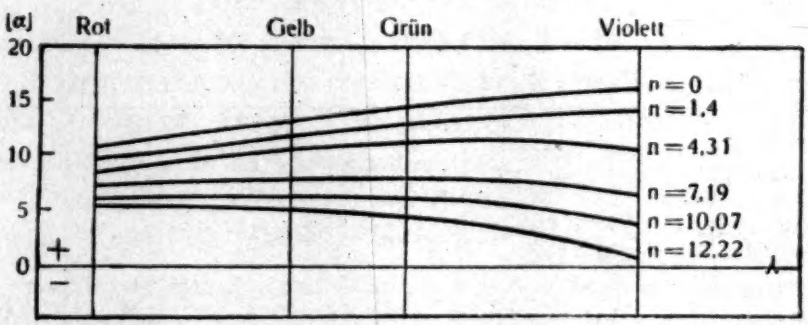
Tabelle Ib. $c = 9$.

0	0	α 1,01	1,22	1,36	1,48
		$[\alpha]$ 11,22	13,55	15,11	16,44
2	1,44	α 0,90	1,10	1,20	1,30
		$[\alpha]$ 10,0	12,22	13,33	14,44
6	4,31	α 0,78	0,98	1,05	0,97
		$[\alpha]$ 8,66	10,88	11,66	10,77
10	7,19	α 0,67	0,75	0,77	0,60
		$[\alpha]$ 7,44	8,33	8,55	6,66
14	10,07	α 0,54	0,56	0,58	0,36
		$[\alpha]$ 6,00	6,22	6,44	4,00
17	12,22	α 0,50	0,48	0,44	0,07
		$[\alpha]$ 5,55	5,33	4,88	0,77

Rotationsdispersion der Weinsäure in salzsaurer Lösung.
1 Weinsäure + n-HCl. $c = 3$.



1 Weinsäure + n-HCl. $c = 9$.



Man sieht, wie bei wachsendem Überschuß an Salzsäure die Drehungswerte allmählich sinken. Kommen 20 oder mehr Mole Salzsäure auf ein Mol Weinsäure, so ist im violetten Licht bereits Linksdrehung zu beobachten. Ein anschauliches Bild gibt die graphische Darstellung der Dispersionskurven. Die Wellenlänge des Lichtes ist als Abszisse, die spezifische Rotation als Ordinate aufgetragen. Man sieht, wie die anfangs normal ansteigende Dispersionskurve sich umkehrt. Dabei treten ausgezeichnete Werte auf. Das ursprünglich im Violett liegende Maximum wandert allmählich zum Rot hinüber. Zum Vergleich wurden noch die Dispersionskurven für verschiedene Konzentrationen aufgenommen (Tab. Ia und Ib). Das Kurvenbild ist im wesentlichen das gleiche. Wie zu erwarten war, nehmen die Drehungswerte um so schneller ab, je konzentrierter die Weinsäurelösung ist.

In derselben Weise wurde der Einfluß der Salpetersäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure untersucht und ein ganz analoges Resultat gefunden. Schon bei 16 Mol Salpeter-

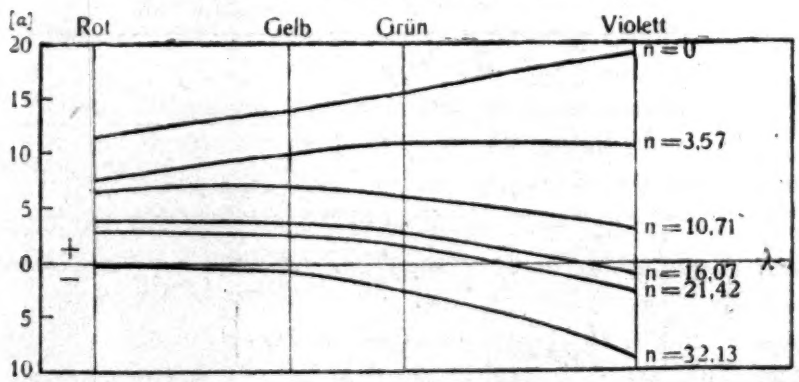
säure tritt hier im Violett Linksdrehung ein. Bei großem Salpetersäureüberschuß liegt die Kurve völlig im negativen Gebiet. Das Maximum wandert sehr schnell vom Violett zum Rot. Bei mehrstündigem Stehen wird die Weinsäure von der Salpetersäure angegriffen, die Lösung nimmt eine gelbbraune Farbe an und ist nicht mehr polarisierbar.

Tabelle II.

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HNO_3 (sp. G. 1,395)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole HNO_3	$c = 6$ $t = 15°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,00	15,83	19,00
2	3,57	α 0,46	0,60	0,64	0,60
		$[\alpha]$ 7,66	10,00	10,66	10,00
6	10,71	α 0,39	0,41	0,33	0,15
		$[\alpha]$ 6,50	6,83	5,50	2,50
9	16,07	α 0,25	0,24	0,16	−0,10
		$[\alpha]$ 4,16	4,00	2,60	−1,6
12	21,42	α 0,21	0,20	0,11	−0,17
		$[\alpha]$ 3,50	3,33	1,83	−2,83
18	32,13	α 0	−0,06	−0,17	−0,54
		$[\alpha]$ 0	1,0	−2,83	−9,00

Rotationsdispersion der Weinsäure in salpetersaurer Lösung
1 Weinsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15°$.



Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Rotationsdispersion der Weinsäure hat schon Ascher[1]) eingehend unter-

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.

sucht. Zum Vergleich wurden seine Messungen auf entsprechende Verhältnisse umgerechnet und das analoge Gebiet in Tabelle III zusammengestellt. Die Dispersionskurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der salzsauren und salpetersauren Weinsäurelösungen. Während man aber den Überschuß an Salzsäure und Salpetersäure in den Lösungen nicht über gewisse Grenzen hinaus zu steigern vermag, kann man den Gehalt an Schwefelsäure beliebig hinaufsetzen und schließlich die Weinsäurekrystalle in reiner Schwefelsäure lösen. Hier zeigt sich ein merkwürdiges Phänomen. Die Dispersionskurve, die mit wachsendem Schwefelsäureüberschuß sich aus einer steigenden in eine fallende Kurve verwandelt hat, beginnt, wenn mehr als 27 Mol Schwefelsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen, allmählich wieder anzusteigen. In reiner Schwefelsäure sind die Drehungswerte schließlich so hoch, wie sie noch für kein anderes Lösungsmittel gefunden wurden:

$$[\alpha]_{rot} = +\,69\,; \quad [\alpha]_{violett} = +\,158{,}8.$$

Hierbei spielen die eigentümlichen Dissoziationsverhältnisse eine Rolle, die in konzentrierten schwefelsauren Lösungen besonders von Hantzsch[1]) beobachtet wurden, und die sich durch starkes Ansteigen der Dispersionskurve auch optisch bemerkbar machen.

Tabelle III.

Rotationsdispersion der Weinsäure in schwefelsaurer Lösung (nach Ascher).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$ $t = 20°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,62	0,73	0,85	1,04
		$[\alpha]$ 12,39	14,60	16,98	20,80
2	5,37	α 0,44	0,47	0,50	0,60
		$[\alpha]$ 8,40	9,50	10,0	12,0
4	10,74	α 0,30	0,36	0,40	0,19
		$[\alpha]$ 6,00	7,20	8,00	3,80

[1]) Z. physik. Chem. 61, 257 (1908); 65, 41 (1909).

Tabelle III (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$ $t = 20°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
6	16,11	α 0,19	0,26	0,20	0,04
		$[\alpha]$ 3,50	5,20	4,00	0,80
8	21,48	α 0,16	0,15	0,12	−0,08
		$[\alpha]$ 3,20	3,00	2,40	−1,60
10	26,85	α 0,13	0,12	0,06	−0,18
		$[\alpha]$ 2,60	2,40	1,20	−3,60

Die Salzsäure, die Salpetersäure und bis zu einer gewissen Konzentration die Schwefelsäure üben demnach die gleiche Einwirkung auf die Rotationsdispersion der Weinsäure aus. Zum Vergleich sollte noch eine schwache organische Säure herangezogen werden. Es wurde die Essigsäure gewählt. Der Verlauf der Kurven ist im wesentlichen der gleiche wie bei den anderen Säuren, nur ist, entsprechend der viel schwächeren Dissoziation der Säure, ein größerer Überschuß erforderlich. Auch hier kehren sich die Kurven allmählich um, und es treten ausgezeichnete Werte auf. Das Maximum wandert wie immer in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge. Linksdrehung ist jedoch nur im Violett zu beobachten und tritt auch dort erst ein, wenn mehr als 30 Mol Essigsäure auf 1 Mol Weinsäure kommen.

Tabelle IV.

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

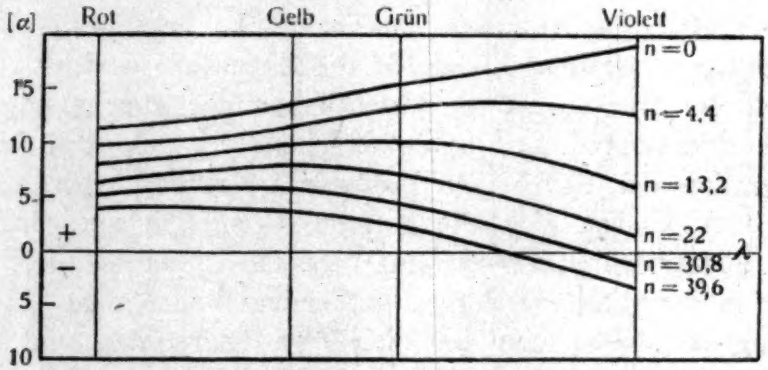
In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$	$c = 6$ $t = 15°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α 0,70	0,84	0,95	1,14
		$[\alpha]$ 11,66	14,0	15,83	19,0
2	4,4	α 0,60	0,70	0,79	0,75
		$[\alpha]$ 10,0	11,66	13,16	12,50
6	13,2	α 0,48	0,60	0,60	0,36
		$[\alpha]$ 8,00	10,00	10,00	6,00

Tabelle IV (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
10	22	α	0,40	0,50	0,48	0,12
		$[\alpha]$	6,66	8,33	7,16	2,0
14	30,8	α	0,32	0,35	0,24	−0,06
		$[\alpha]$	5,33	5,83	4,0	−1,0
18	33,6	α	0,26	0,22	0,17	−0,17
		$[\alpha]$	4,33	3,66	2,83	−2,83

Rotationsdispersion der Weinsäure in essigsaurer Lösung.

1 Weinsäure + n-Essigsäure. $c = 6$. $t = 15°$.

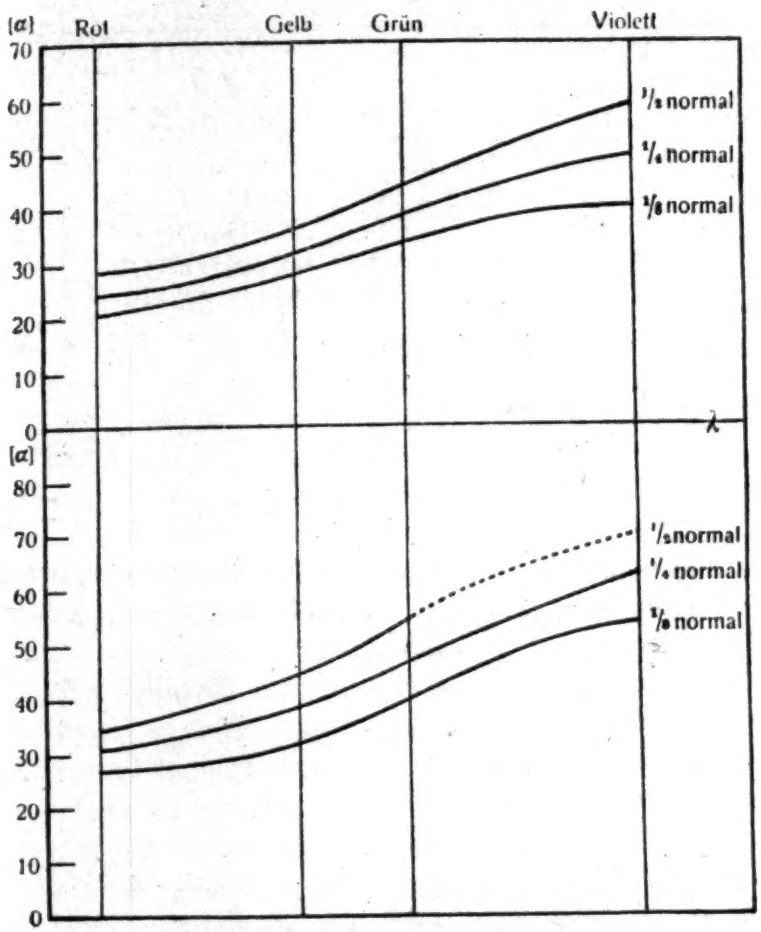


Bringt man Borsäure mit Weinsäure zusammen, so zeigt sich keine Verringerung, sondern im Gegenteil eine starke Erhöhung der optischen Aktivität. Auch diese Erscheinung war bereits Biot bekannt und ist von ihm untersucht worden. Man muß hier die Bildung von Bor–Weinsäureverbindungen annehmen; über die Art dieser Verbindungen und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur haben Grossmann und Wieneke[1]) ausführlich gearbeitet, doch wurde ausschließlich gelbes Licht benutzt. Einige Dispersionskurven sind für diese Arbeit aufgenommen; sie verlaufen regelmäßig ansteigend, die Dispersionsquotienten zeigen den normalen Grenzwert.

[1]) Z. physik. Chem. 54, 420 (1906).

Rotationsdispersion.

2 Weinsäure + 1 Borsäure. $t = 20°$.



1 Weinsäure + 1 Borsäure.

Tabelle V.

2 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 ccm Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5	1,550	α	2,15	2,73	3,38	4,40
1/2 normal		$[\alpha]$	28,7	36,4	45,07	58,67
3,75	0,775	α	0,92	1,20	1,45	1,85
1/4 normal		$[\alpha]$	24,53	32,0	38,67	49,33
1,88	0,388	α	0,39	0,53	0,64	0,75
1/8 normal		$[\alpha]$	20,8	28,33	34,13	40,0

Tabelle V (Fortsetzung).

1 Weinsäure + 1 Borsäure.

In 100 ccm Lösung sind enthalten g Weinsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
7,5	3,1	α	2,60	3,34	4,15	—
$^1/_2$ normal		$[\alpha]$	34,67	44,53	55,33	
3,75	1,55	α	1,17	1,44	1,70	2,35
$^1/_4$ normal		$[\alpha]$	31,07	38,40	47,2	62,67
1,88	0,775	α	0,51	0,61	0,76	1,00
$^1/_8$ normal		$[\alpha]$	27,2	32,5	40,53	53,33

II. Rotationsdispersion der weinsauren Salze in überschüssiger Natronlauge.

Bereits im Jahre 1873 fand Landolt, daß die molekularen Drehungen normaler Tartrate sehr nahe übereinstimmen, wenn man sie unter gleichen Bedingungen beobachtet. Die verschiedenen Atomgewichte der einzelnen Metalle spielen also bei der Molekularrotation keine Rolle. Ebenso zeigte später Oudemans[1]), daß in verschiedenen Säuren gelöste Alkaloide ein gleiches molekulares Drehungsvermögen aufweisen, welches von der Natur der angewandten Säure völlig unabhängig ist. Eine Erklärung dieser Regelmäßigkeiten wurde erst nach Aufstellung der Dissoziationstheorie von Hädrich[2]) gegeben. Er erweiterte die Landolt-Oudemanssche Regel zu dem folgenden Satz: „Das Drehungsvermögen nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion".

Das optische Verhalten der weinsauren Salze ist durch dieses Hädrichsche Gesetz bestimmt. In verdünnten Lösungen nähert sich die spezifische Drehung einem Grenzwert, und zwar ist für Natriumlicht

bei dem normalen Salz $[\alpha]_D$ annähernd = + 40
„ „ sauren „ $[\alpha]_D$ „ = + 28.

[1]) Rec. trav. chim. 1, 18 u. 184 (1882).
[2]) Z. physik. Chem. 12, 76 (1893).

Die genauen Werte für die einzelnen Metalle seien hier zusammengestellt[1]):

	Li	Na	K	NH_4	Mg
Normales Tartrat	38,6	39,9	43	42	41,2
Saures Tartrat .	28,5	27,5	28,3	28,5	—

Der Grenzwert $[\alpha]_D = +40$ bleibt auch bestehen, wenn das neutrale Salz in etwas überschüssiger Natronlauge gelöst ist. Bei wachsendem Laugenüberschuß, d. h. wenn mehr als 5 Mol Natronlauge auf 1 Mol Salz kommen, beginnen die Drehungswerte zu sinken und gehen endlich in das negative Gebiet über. Man muß hieraus schließen, daß bei genügendem Überschuß von Natronlauge sich ein tetrabasisches Salz bildet, welches im Gegensatz zu den rechtsdrehenden normalen Tartraten eine linksdrehende Substanz ist. Daß die Natronlauge mit einer Oxysäure wie Weinsäure Verbindungen dieser Art bilden kann, ist ganz verständlich, da man auch andere Weinsäureverbindungen kennt, in welchen vier Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. In ammoniakalischer Lösung findet diese Umsetzung nicht statt; auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Rechtsdrehung des normalen Tartrates nicht zu verringern, während bei Überschuß von Natronlauge die Drehungswerte sehr rasch abnehmen. Schon Thomsen[2]) hat einige Untersuchungen darüber angestellt, doch arbeitete er ausschließlich mit Natriumlicht und polarisierte nur wenige sehr stark konzentrierte Lösungen, da es ihm lediglich darauf ankam, die Existenz des linksdrehenden komplexen Tartrates nachzuweisen. In vorliegender Arbeit sollten zum ersten Male die vollständigen Dispersionskurven aufgenommen werden, und zwar in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Weinsäure und der überschüssigen Natronlauge.

In einem geeichten Maßkölbchen von 20 ccm Inhalt wurden 2 ccm Weinsäure (30%) nacheinander mit steigenden Mengen von Natronlauge (40%) zusammengebracht. Die Konzentration an Weinsäure blieb so für die ganze Versuchsreihe konstant,

[1]) Landolt, Ber. 6, 1073 (1873).
[2]) Dies. Journ. [2] 35, 145 (1887).

$c = 3$, während auf 1 Mol Weinsäure 5—50 Mol Natronlauge kamen. Die beobachteten Werte für die Rotationsdispersion sind in Tabelle VI vereinigt.

Man sieht, wie mit wachsendem Überschuß an Natronlauge die Drehungswerte und entsprechend auch die Dispersionsquotienten allmählich sinken. Die anfangs ziemlich steile Dispersionskurve flacht immer mehr ab. Kommen 45 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so sind die Drehungswinkel für alle Farben nahezu = 0. Bei noch größerem Überschuß gelangt man in das negative Gebiet, wobei sich die steigende Kurve in eine fallende verwandelt. Es treten hierbei keine Drehungsmaxima auf, wie sie bei den sauren Lösungen beobachtet wurden, auch wird die Nulllinie von keiner Kurve geschnitten. Die Dispersionskurven verlaufen symmetrisch zur Abszisse.

Nicht nur der Überschuß an Natronlauge ist ausschlaggebend für die Bildung des komplexen Salzes, auch die Konzentration der Lösung an Weinsäure ist hierfür von großer Bedeutung. Verdoppelt man diese Konzentration, so nehmen die Drehungswerte sehr viel schneller ab, für $c = 6$ ist schon bei einem Überschuß von 25 Mol Natronlauge ausgesprochene Linksdrehung nachzuweisen.

Tabelle VI.

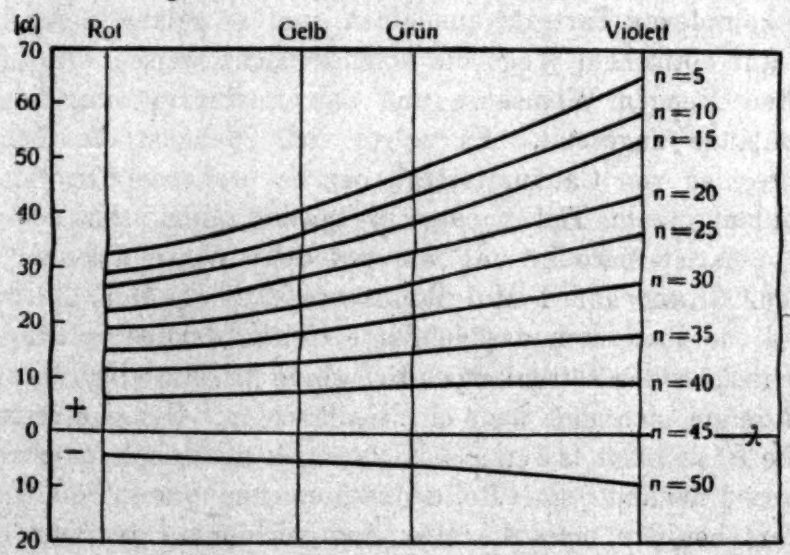
Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH	$c = 3$	Rot	Gelb	Grün	Violett	$[\alpha]_{violett}$ / $[\alpha]_{rot}$
2	5	α	0,97	1,20	1,44	1,96	2,02
		$[\alpha]$	32,33	40,0	48,0	65,33	
4	10	α	0,87	1,08	1,29	1,75	2,01
		$[\alpha]$	29,0	36,0	43,0	58,33	
6	15	α	0,80	1,00	1,15	1,60	2,00
		$[\alpha]$	26,66	33,33	38,33	53,33	
8	20	α	0,66	0,84	1,00	1,30	1,97
		$[\alpha]$	22,0	28,0	33,33	43,33	
10	25	α	0,58	0,69	0,82	1,10	1,89
		$[\alpha]$	19,33	23,0	27,33	36,66	
12	30	α	0,45	0,55	0,65	0,83	1,80
		$[\alpha]$	15,0	18,33	21,66	27,66	

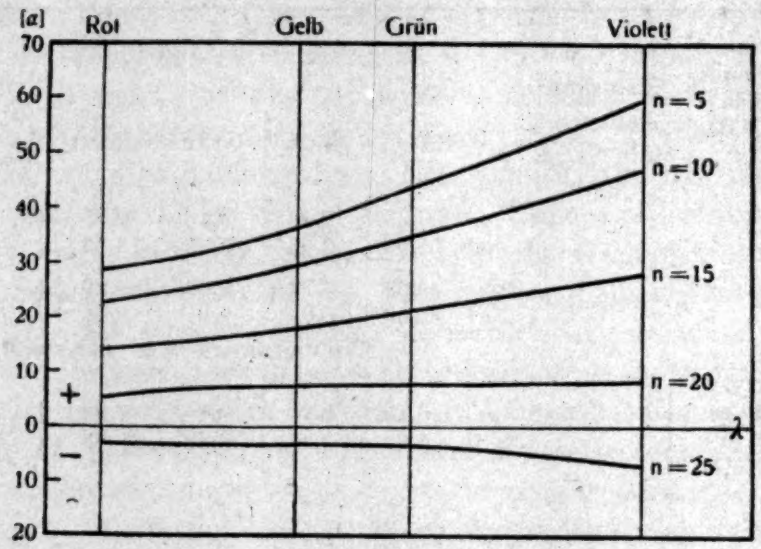
Tabelle VI (Fortsetzung).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Weinsäure kommen Mole NaOH		Rot	Gelb	Grün	Violett	$[\alpha]_{violett}/[\alpha]_{rot}$
			$c = 3$	$t = 20°$			
14	35	α	0,35	0,40	0,46	0,55	1,57
		$[\alpha]$	11,66	13,33	15,33	18,33	
16	40	α	0,20	0,24	0,27	0,29	1,45
		$[\alpha]$	6,66	8,0	9,0	9,66	
18	45	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0					
0,6 g kryst. Weinsäure gelöst in 20 ccm NaOH	50	α	−0,12	−0,17	−0,19	−0,28	1,86
		$[\alpha]$	−4,0	−5,66	−6,33	−9,33	
			$c = 6$				
4	5	α	1,75	2,20	2,68	3,60	2,06
		$[\alpha]$	29,16	36,66	44,6	60,0	
8	10	α	1,40	1,80	2,15	2,85	2,04
		$[\alpha]$	23,33	30,0	35,83	47,5	
12	15	α	0,87	1,10	1,35	1,70	1,95
		$[\alpha]$	14,5	18,33	22,5	28,33	
16	20	α	0,30	0,45	0,50	0,52	1,73
		$[\alpha]$	5,0	7,5	8,33	8,66	
20	25	α	−0,16	−0,19	−0,21	−0,45	2,8
		$[\alpha]$	−2,66	−3,16	−3,5	−7,5	

Rotationsdispersion. 1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 3$. $t = 20°$.



1 Weinsäure + n-NaOH. $c = 6$. $t = 20°$.



Bei Verdünnung mit Wasser zeigt sich ein sofortiges Wiederansteigen der Drehungswerte, ein Beweis, wie wenig stabil die komplexe Verbindung ist. Verdünnt man statt mit Wasser mit Alkohol, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, und man erhält erheblich niedrigere Werte als in der wäßrigen Lösung.

Die Tartrate der Erdalkalien sind in Wasser unlöslich, bei reichlichem Zusatz von Natronlauge aber geht das Calciumsalz in Lösung. Man muß hier wieder die Bildung eines komplexen Tartrats annehmen, und es gelang in der Tat, auch auf optischem Wege ein solches nachzuweisen. Zu äquivalenten Mengen Weinsäure und Calciumchloridlösung wurde Natronlauge zugesetzt. Es zeigte sich zunächst ein dichter Niederschlag von Calciumtartrat, der bei weiterem Zusatz von Natronlauge zum Teil wieder in Lösung ging. Eine völlig klare, polarisierbare Lösung war auf diese Weise nicht zu erreichen. Kam auf 1 Mol Weinsäure nur $^1/_2$ Mol Calciumchlorid, so löste sich das gebildete Calciumtartrat vollständig in überschüssiger Natronlauge. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge zeigte sich aufs neue ein Niederschlag. Genaue Grenzen für die Löslichkeit lassen sich nicht angeben, da alle möglichen äußeren Umstände eine Rolle dabei spielen, sowohl die Temperatur, bei der man die Mischung vornimmt, als auch die

Geschwindigkeit, mit der man die Natronlauge zufließen läßt. Bei zu langsamem Zutropfen scheidet sich das Calciumtartrat in fester Form aus und löst sich dann nicht mehr ganz klar auf. Dasselbe geschieht, wenn man die Mischung in einem zu engen Glaskölbchen vornimmt. Gibt man die Natronlauge schnell dazu, in einem größeren Glasgefäß unter ständigem Umschütteln, so erhält man polarisierbare Lösungen, diese bleiben auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erwärmen fällt Calciumtartrat aus; dieses geht aber beim Abkühlen sofort wieder in Lösung.

Die optische Untersuchung zeigt Drehungswerte, die erheblich niedriger sind als bei den normalen Tartraten. Zum Vergleich seien diese Werte mit denen des sich unter denselben Bedingungen bildenden komplexen Natriumtartrates zusammengestellt.

c (auf Weinsäure bezogen) = 3.

Auf 1 Mol Weinsäure kommen 10 Mol NaOH.

2 ccm Weinsäure 30% 1 ccm $CaCl_2$ (spez. Gew. 1,20) 4 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung		2 ccm Weinsäure 30% 4 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung	
Rot	α 0,69	Rot	α 0,85
	$[\alpha]$ 23,0		$[\alpha]$ 28,33
Gelb	α 0,95	Gelb	α 1,07
	$[\alpha]$ 31,66		$[\alpha]$ 35,66
Grün	α 1,13	Grün	α 1,29
	$[\alpha]$ 37,66		$[\alpha]$ 43,0
Violett	α 1,62	Violett	α 1,83
	$[\alpha]$ 54,0		$[\alpha]$ 61,0

Während, wie vorhin gezeigt, bei den Natriumtartraten die Linksdrehung bei steigendem Überschuß von Natronlauge beständig zunimmt, macht es für das in Lösung befindliche Calciumnatriumtartrat fast gar nichts aus, ob 6, 10, 15, 20 oder 25 Mol NaOH auf 1 Mol Weinsäure kommen. Die Drehungswinkel sind fast gleich, doch zeigt sich bei 15 Mol Natronlauge in allen Farben ein Maximum. Wegen der Kleinheit der Winkelunterschiede ist es in Rot und Gelb nur schwach, in Grün und Violett deutlich nachzuweisen.

	6	10	15	22,5 Mol NaOH
Grün . . .	α 1,02 $[\alpha]$ 34	α 1,13 $[\alpha]$ 37,66	α 1,15 $[\alpha]$ 38,33	α 1,05 $[\alpha]$ 35
Violett . .	α 1,48 $[\alpha]$ 49,33	α 1,62 $[\alpha]$ 54,0	α 1,70 $[\alpha]$ 56,66	α 1,60 $[\alpha]$ 53,33

Auch wachsende Konzentration an Weinsäure beeinflußt hier die spezifische Drehung nur ganz wenig. Unter gleichen Bedingungen untersucht:

1 Weinsäure + $^1/_2$ $CaCl_2$ + 10 NaOH. $t = 15°$.

$c = 3$				$c = 6$			
Rot	$[\alpha]$ 23,0	Gelb	$[\alpha]$ 31,66	Rot	$[\alpha]$ 22,16	Gelb	$[\alpha]$ 29,16
Grün	$[\alpha]$ 37,66	Violett	$[\alpha]$ 54	Grün	$[\alpha]$ 35,16	Violett	$[\alpha]$ 52,0

Ein ausgezeichneter Wert war auch hier vorhanden und wieder besonders im Grün und Violett nachzuweisen:

	6	10	12 Mol NaOH
Grün	α 2,06 $[\alpha]$ 34,33	α 2,11 $[\alpha]$ 35,16	α 1,99 $[\alpha]$ 33,16
Violett	α 3,00 $[\alpha]$ 50,00	α 3,12 $[\alpha]$ 52,00	α 2,95 $[\alpha]$ 49,16

Das Strontiumtartrat verhält sich ähnlich wie das Calciumtartrat, doch ist es noch schwerer in Lösung zu bringen. Erst wenn 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Strontiumsalz kommen, erhält man eine klare, polarisierbare Lösung. Die Werte für die spezifische Drehung sind annähernd gleich denen des komplexen Calciumtartrats.

Das Bariumtartrat war auch bei größerem Weinsäureüberschuß nicht in alkalische Lösung zu bringen.

Magnesiumtartrat. Bringt man äquivalente Mengen von Weinsäure und Magnesiumsalzlösung zusammen und gibt Natronlage dazu, so bildet sich zunächst ein dichter weißer Niederschlag von Magnesiumtartrat, der sich im Überschuß von Natronlauge wieder löst. Die klare Lösung trübt sich aber bald wieder, nach einiger Zeit fällt Magnesiumhydroxyd

aus, und zwar kommt dieser Niederschlag um so schneller und intensiver, je größer der Überschuß an Natronlauge ist. Wurden 3 Mol Weinsäure auf 1 Mol Magnesiumsalz gegeben, so erhielt man Lösungen, die stundenlang völlig klar und polarisierbar blieben. Nach 24 Stunden zeigte sich allerdings auch eine beginnende Trübung. Beim Erhitzen erhielt man sofort milchige Trübung, dann einen dichten Niederschlag, der sich beim Abkühlen nicht mehr löste.

6 ccm Weinsäure 30% 2 ccm $MgSO_4$ 49% 10 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung			6 ccm Weinsäure 30% 10 ccm NaOH 40% in 20 ccm Lösung		
	$c = 9$			$c = 9$	
Rot	α	2,55	Rot	α	1,95
	$[\alpha]$	28,33		$[\alpha]$	21,66
Grün . . .	α	4,20	Grün . . .	α	2,80
	$[\alpha]$	46,66		$[\alpha]$	31,11

Durch die beschränkte Löslichkeit sind weitere Variationsmöglichkeiten für den Versuch nicht gegeben. Es läßt sich auf diese Weise nur die Bildung eines komplexen rechtsdrehenden Magnesiumalkalitartrates feststellen, das anscheinend eine ziemlich große positive spezifische Drehung besitzt.

Zinktartrat. Äquivalente Mengen von Weinsäure und Zinksulfat lösen sich in überschüssiger Natronlauge.

Tabelle VII.

1 Weinsäure + 1 $ZnSO_4$ + n-NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.

n		Rot	Gelb	Grün	Violett
10	α	0,94	1,16	1,47	1,99
	$[\alpha]$	31,33	38,66	49,0	63,0
25	α	0,58	0,75	0,90	1,24
	$[\alpha]$	19,33	25,00	30,00	41,33
40	α	0,25	0,28	0,29	0,33
	$[\alpha]$	8,33	9,33	9,66	11,0

Vergleicht man diese Werte mit der Rotationsdispersion von reiner Weinsäure in überschüssiger Natronlauge, so zeigt sich, daß diese Kurven ganz symmetrisch verlaufen. Die Über-

einstimmung wird vollständig, wenn man berücksichtigt, daß bei Zusatz von Zinksulfat Natronlauge zur Neutralisation des Sulfats und des sich bildenden Zinkats verbraucht wird. Das Zink übt also keinen nachweisbaren optischen Einfluß aus, es bildet anscheinend kein komplexes Tartrat, sondern geht als Zinkat in Lösung.

Calciumtartrat ist auch in großen Überschüssen von Natronlauge unlöslich; in Ammoniak ist es löslich, die spezifische Drehung zeigt dann in allen Farben die Werte der normalen Tartrate. Erst bei sehr großen Überschüssen von Ammoniak werden die Drehungswinkel etwas kleiner, doch ist dieser Einfluß nur ganz unbedeutend.

Ceronitrat und Weinsäure, in äquivalenten Mengen zusammengebracht, lösen sich in überschüssiger Natronlauge klar auf. Doch war die Lösung von gelbgrüner Farbe, wodurch die Ablesungen im gelben und grünen Licht sehr erschwert, im violetten Licht völlig unmöglich gemacht wurden. Im Rot waren genaue Ablesungen möglich, und es zeigte sich, daß in diesem Falle sehr große Drehungswinkel auftreten.

Weinsäure und Ceronitrat in äquivalenten Mengen; auf 1 Mol Weinsäure 10 Mol NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.

Rot		Gelb		Grün	
α	1,26	α	1,75	α	2,10
$[\alpha]$	42	$[\alpha]$	58	$[\alpha]$	80

Weiterer Überschuß von Natronlauge verringerte die Werte nur wenig. Kamen 40 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so war

Rot		Gelb		Grün	
α	1,15	α	1,60	α	2,20
$[\alpha]$	38,33	$[\alpha]$	53,33	$[\alpha]$	73,33

Auch von der Konzentration waren die Drehungswinkel unabhängig. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Die Lösung blieb auch bei tagelangem Stehen völlig klar. Beim Erhitzen fiel erst nach längerer Zeit ein Niederschlag aus.

III. Über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure.

Zu den organischen Pflanzensäuren, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, gehört, wie schon Pasteur fand, auch die Äpfelsäure. Er bezeichnete sie als linksaktive Sub-

stanz. Als eine solche kann die Äpfelsäere mit demselben Rechte angesehen werden, mit dem man die Weinsäure als rechtsdrehend bezeichnet. Ebenso wie bei der Weinsäure ist die spezifische Drehung der Äpfelsäure sehr stark von der Konzentration abhängig. Man kann bei ihr in wäßriger Lösung Linksdrehung, Inaktivität und auch Rechtsdrehung nachweisen. Wie Schneider[1]) zeigte, beträgt bei der Konzentration

$$c = 5; \quad [\alpha]_D = -2{,}62;$$
$$c = 34{,}24; \quad [\alpha]_D = 0;$$
$$c = 70; \quad [\alpha]_D = +3{,}2.$$

Zur Erklärung muß man auch hier wieder annehmen, daß mehrere optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen vorhanden sind. Über die Natur dieser Komponenten ist Genaueres noch nicht bekannt. Bei starker Konzentration ist die Bildung von Molekülaggregaten wahrscheinlich; in sehr verdünnten Lösungen spielt sicherlich die elektrolytische Dissoziation eine Rolle. Dem ungespaltenen einfachen oder komplexen Molekül wäre in diesem Falle Rechtsdrehung zuzuschreiben, während das Äpfelsäureion die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht. In nichtwäßrigen Lösungen ist also ein Übergang der Dispersionskurve aus dem negativen in das positive Gebiet zu erwarten, wobei sich die fallende Kurve allmählich in eine steigende verwandelt. Diese Annahme wurde im allgemeinen durch Versuche bestätigt, nur ist es auffallend, daß in alkoholischen Lösungen statt der erwarteten Rechtsdrehung eine bedeutende Verstärkung der Linksdrehung auftritt [Ascher[2]), Nasini und Gennari[3])]. Nasini und Gennari glauben diese Erscheinungen durch chemische Einwirkung — Beginn einer Ätherifikation — erklären zu können. Werden Säuren als Lösungsmittel verwendet, so zeigt sich sofort eine deutliche Rechtsdrehung, die mit wachsendem Säureüberschuß sehr schnell ansteigt.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise vorgenommen wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich ganz analoge Resultate. Schon bei geringem Säureüberschuß wurde Rechts-

---

[1]) Ann. Chem. 207, 257 (1896).
[2]) A. a. O. [3]) A. a. O.

drehung und eine normal ansteigende Kurve erreicht. Bei dem Übergang aus dem negativen in das positive Gebiet traten wieder ausgezeichnete Werte auf, jedoch waren sie hier hier wegen der schnellen Umwandlung nicht so gut zu beobachten wie bei der Weinsäure. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen und Kurventafeln zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HCl (sp. Gew. 1,19)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HCl		Rot	Gelb	Grün	Violett
			$c = 6$		$t = 15°$	
0	0	α	−0,10	−0,12	− 0,15	− 0,16
		$[\alpha]$	−1,66	−2,0	− 2,5	− 2,66
1	1,36	α	−0,06	−0,09	− 0,05	+ 0,03
		$[\alpha]$	−1,0	−1,5	− 0,8	+ 0,5
2	2,72	α	0	+0,02	+ 0,03	+ 0,11
		$[\alpha]$	0	+0,33	+ 0,5	+ 1,83
6	8,16	α	+0,11	+0,16	+ 0,19	+ 0,35
		$[\alpha]$	+1,83	+2,66	+ 3,16	+ 5,83
10	13,60	α	+0,20	+0,29	+ 0,34	+ 0,60
		$[\alpha]$	+3,33	+4,83	+ 5,66	+10,0
14	19,04	α	+0,30	+0,40	+ 0,44	+ 0,72
		$[\alpha]$	+5,0	+6,66	+ 7,33	+12,0
18	24,48	α	+0,37	+0,54	+ 0,60	+ 0,90
		$[\alpha]$	+6,16	+9,0	+10.0	+15,0
HCl (spez. Gew. 1,14)			$c = 9.$		$t = 22°$	
0	0	α	−0,13	−0,17	− 0,19	− 0,11
		$[\alpha]$	−1,44	−1,88	− 2,11	− 1,22
2	1,28	α	−0,06	−0,04	0	+ 0,05
		$[\alpha]$	−0,66	−0,44	0	+ 0,55
6	3,84	α	+0,11	+0,17	+ 0,21	+ 0,33
		$[\alpha]$	+1,22	+1,88	+ 2,33	+ 3,66
10	6,40	α	+0,17	+0,28	+ 0,38	+ 0,58
		$[\alpha]$	+1,88	+3,11	+ 4,22	+ 6,44
16	10,24	α	+0,34	+0,45	+ 0,58	+ 0,83
		$[\alpha]$	+3,77	+5,00	+ 6,44	+ 9,22

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salzsaurer Lösung.

1 Äpfelsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15°$.

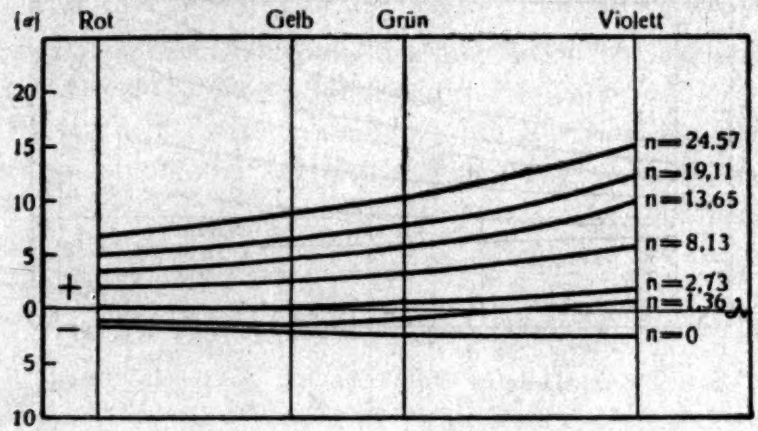


Tabelle IX.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm HNO_3 (sp. Gew. 1,395)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole HNO_3	$c = 6$ $t = 15°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α −0,10	− 0,12	− 0,15	− 0,16
		$[\alpha]$ −1,66	− 2,0	− 2,5	− 2,66
2	3,19	α −0,04	0	+ 0,02	+ 0,15
		$[\alpha]$ −0,66	0	+ 0,33	+ 2,5
6	9,57	α +0,12	+ 0,18	+ 0,24	+ 0,45
		$[\alpha]$ +2,0	+ 3,0	+ 4,0	+ 7,5
10	15,95	α +0,22	+ 0,34	+ 0,41	+ 0,72
		$[\alpha]$ +3,5	+ 5,6	+ 6,83	+12,0
14	22,33	α +0,32	+ 0,45	+ 0,52	+ 0,85
		$[\alpha]$ +5,33	+ 7,5	+ 8,66	+14,16
18	28,71	α +0,40	+ 0,60	+ 0,69	+ 1,18
		$[\alpha]$ +6,66	+10,0	+11,5	+19,66

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in salpetersaurer Lösung.
1 Äpfelsäure + n-HNO_3. $c = 6$. $t = 15°$.

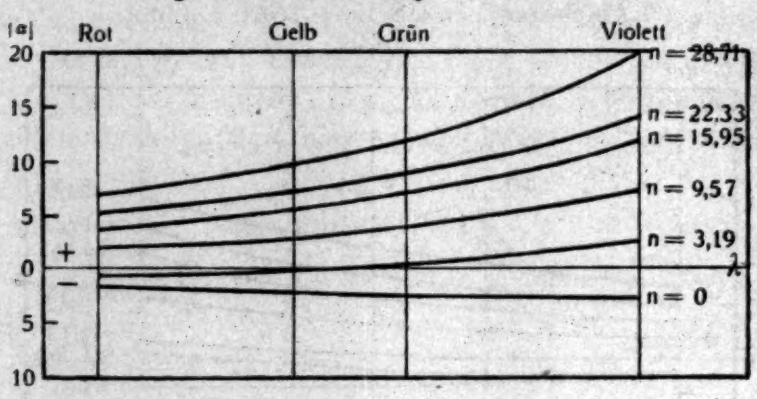


Tabelle X.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in schwefelsaurer Lösung (nach Ascher).

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm H_2SO_4 (sp. Gew. 1,84)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole H_2SO_4	$c = 5$ $t = 20°$			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
0	0	α −0,10	−0,12	− 0,15	− 0,22
		$[\alpha]$ −2,00	−2,40	− 3,00	− 4,40
2	4,81	α +0,04	+0,07	+ 0,11	+ 0,17
		$[\alpha]$ +0,80	+1,40	+ 2,20	+ 3,40
4	9,62	α +0,15	+0.18	+ 0,24	+ 0,39
		$[\alpha]$ +3,00	+3,60	+ 4,80	+ 7,90
6	14,43	α +0,22	+0,28	+ 0,38	+ 0,61
		$[\alpha]$ +4,40	+5,60	+ 7,60	+12,20
8	19,24	α +0,25	+0,33	+ 0,42	+ 0,69
		$[\alpha]$ +5,00	+6,60	+ 8,40	+13,80
10	20,05	α +0,31	+0,37	+ 0,51	+ 0,78
		$[\alpha]$ +6,20	+7,40	+10,20	+15,70
12	28,86	α +0,37	+0,46	+ 0,57	+ 0,97
		$[\alpha]$ +7,4	+9,2	+11,5	+19,4

Salzsäure und Salpetersäure zeigen in ihrem Einfluß völlige Analogie. Auch die Schwefelsäure verhält sich ganz ähnlich, aber wieder nur bis zu einer gewissen Konzentration. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure beginnen die Kurven all-

mählich zu sinken, in reiner Schwefelsäure zeigt die Apfelsäure die stärkste Linksaktivität, die ihr erreichbar ist:

$$[\alpha]_{rot} = -27\,; \quad [\alpha]_{violett} = -60{,}4\,.$$

Die maximale Rechtsdrehung ist hier schon bei einem Überschuß von nur 12 Mol Schwefelsäure erreicht.

Zusatz von Eisessig beeinflußt die Rotationsdispersion in demselben Sinne, nur ist entsprechend der viel schwächeren Säure ein größerer Überschuß erforderlich. Bei starkem Essigsäureüberschuß aber trübt sich die Lösung und ist nicht mehr polarisierbar.

Tabelle XI.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm Eisessig (98 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole $C_2H_4O_2$		$c = 6$ Rot	Gelb	$t = 15°$ Grün	Violett
0	0	α	−0,10	−0,12	−0,15	−0,16
		$[\alpha]$	−1,66	−2,0	−2,5	−2,66
2,5	4,9	α	−0,02	−0,02	−0,03	+0,03
		$[\alpha]$	−0,33	−0,33	−0,5	+0,5
5	9,8	α	0	+0,04	+0,06	+0,14
		$[\alpha]$	0	+0,66	+1,0	+2,33
10	19,6	α	+0,04	+0,08	+0,10	+0,18
		$[\alpha]$	+0,66	+1,33	+1,66	+3,00
15	29,4	α	+0,08	+0,12	+0,15	—
		$[\alpha]$	+1,33	+2,0	+2,5	—

Rotationsdispersion der Äpfelsäure in essigsaurer Lösung.
1 Äpfelsäare + n-$C_2H_4O_2$. $c = 6$. $t = 15°$.

Durch Zusatz von Borsäure wird, ebenso wie bei der Weinsäure, Verstärkung der Aktivität erreicht. Über die entstehenden chemischen Verbindungen und ihre Abhängigkeit von der

Temperatur wurde von Grossmann und Wieneke[1]) gearbeitet; einige wenige Dispersionskurven sind von Nasini und Gennari[2]) aufgenommen. Nasini und Gennari behaupten, daß durch Zusatz von Borsäure die Anomalien in den Dispersionskurven der Weinsäure verschwinden, während bei der Äpfelsäure die Unregelmäßigkeiten in der Dispersion nicht beseitigt werden. Diese Aussage ist nicht zutreffend. Nasini und Gennari arbeiteten mit sehr konzentrierten Äpfelsäurelösungen, denen sie ganz geringe Mengen von Borsäure hinzufügten. Auf 1 Mol Äpfelsäure kam höchstens $^1/_{10}$ Mol Borsäure. Durch Einwirkung der Borsäure wurde allerdings die Linksdrehung verstärkt, doch lag die Dispersionskurve immer noch sehr nahe der Nulllinie, also in einem Gebiet, wo für gewöhnlich Anomalien auftreten, wenn zwei aktive Komponenten von verschiedenem Dispersionsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Näheres hierüber ist in Teil V dieser Arbeit ausgeführt. Arbeitet man mit genügend großen Mengen von Borsäure, so entfernt sich die Dispersionskurve weiter von der Nulllinie und nähert sich immer mehr dem normalen Verlauf.

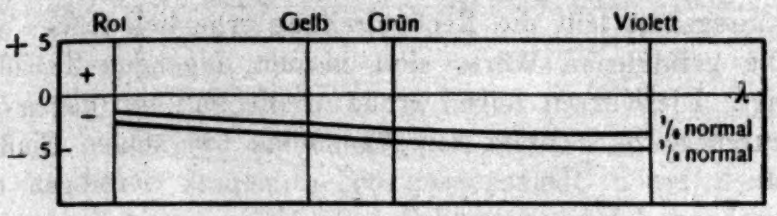
Tabelle XII.

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.

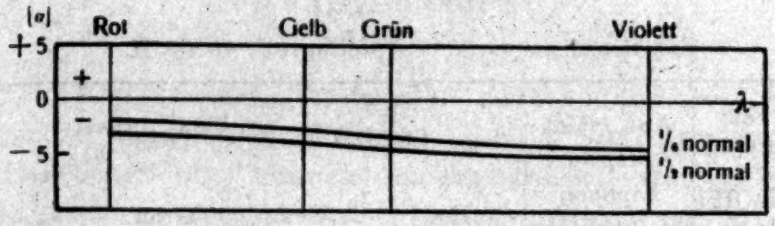
In 100 ccm Lösung sind enthalten g Äpfelsäure	In 100 ccm Lösung sind enthalten g Borsäure		$t = 20°$ Rot	Gelb	Grün	Violett
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure						
6,7 $^1/_2$-normal	1,55	α	−0,16	−0,25	−0,29	−0,34
		$[\alpha]$	−2,39	−3,7	−4,33	−4,62
3,35 $^1/_4$-normal	0,775	α	−0,05	−0,09	−0,10	−0,11
		$[\alpha]$	−1,5	−2,69	−3,0	−3,28
1 Äpfelsäure + 1 Borsäure						
6,7 $^1/_2$-normal	3,10	α	−0,23	−0,25	−0,30	−0,35
		$[\alpha]$	−3,43	−3,7	−4,47	−5,22
3,55 $^1/_4$-normal	1,55	α	−0,08	−0,09	−0,12	−0,15
		$[\alpha]$	−2,39	−2,69	−3,58	−4,48

[1]) Z. physik. Chem. **54**, 420 (1906).
[2]) Z. physik. Chem. **19**, 130 (1896).

Rotationsdispersion der Äpfelsäure bei Zusatz von Borsäure.
2 Äpfelsäure + 1 Borsäure. $t = 20°$.



1 Äpfelsäure + 1 Borsäure.



IV. Rotationsdispersion des äpfelsauren Natriums in überschüssiger Natronlauge.

Die spezifische Drehung der äpfelsauren Salze ist in weit höherem Grade von der Konzentration und der Temperatur abhängig als die der Tartrate. Erst bei starker Verdünnung wird ein negativer Grenzwert erreicht.

Da die Äpfelsäure außer den beiden Carboxylgruppen auch ein Hydroxyl enthält, war zu erwarten, daß sie bei Übersättigung mit Natronlauge sich ähnlich wie die Weinsäure verhalten würde. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt. Löst man das Natriummalat in überschüssiger Natronlauge, so wird die Linksdrehung vermindert, bei genügendem Überschuß tritt Rechtsdrehung ein.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der Weinsäure, und es ergaben sich völlig analoge Resultate. Äpfelsäure (30%) und Natronlauge (40%) wurden zusammengebracht. Die anfangs fallende Kurve flacht allmählich ab, nähert sich asymptotisch der Nulllinie und geht dann mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Doch läßt sich der Laugenüberschuß nicht beliebig weit steigern. Kommen mehr als 35 Mol Natronlauge auf 1 Mol Weinsäure, so beginnt sich die Lösung zu trüben und ist nicht mehr polarisierbar.

Ebenso wie bei dem weinsauren Salz ist auch hier die Konzentration der Lösung von großer Bedeutung. Bei stärkerem Äpfelsäuregehalt tritt die Rechtsdrehung erheblich früher ein.

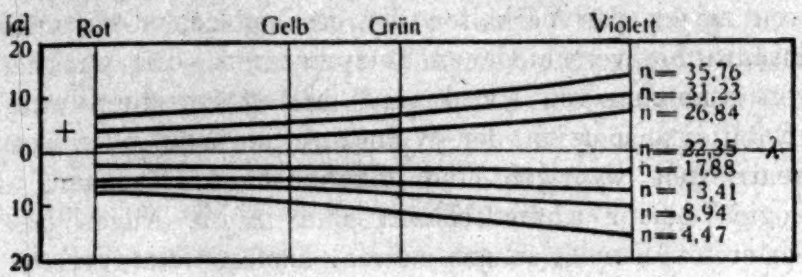
Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen vereinigt. Die Kurven zeigen große Ähnlichkeit mit denen der weinsauren Salze. Zusatz von Ammoniak übt keinen Einfluß aus, auch große Überschüsse von Ammoniak vermögen die Linksdrehung des normalen Salzes nicht zu verringern.

Tabelle XIII.

Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH.

In 20 ccm Lösung sind enthalten ccm NaOH (40 %)	Auf 1 Mol Äpfelsäure kommen Mole NaOH		Rot	Gelb	Grün	Violett
			$c = 3$	$t = 15°$		
1, 2	2,23—4,47	α	−0,22	−0,28	− 0,39	− 0,45
		$[\alpha]$	−7,33	−9,33	−11,0	−15,0
4	8,94	α	−0,18	−0,20	− 0,24	− 0,30
		$[\alpha]$	−6,0	−6,66	− 8,0	−10,0
6	13,41	α	−0,15	−0,17	− 0,19	− 0,21
		$[\alpha]$	−5,0	−5,66	− 6,33	− 7,0
8	17,88	α	−0,08	−0,09	− 0,10	− 0,10
		$[\alpha]$	−2,66	−3,0	− 3,33	− 3,33
10	22,35	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0				
12	26,84	α	+0,05	+0,10	+ 0,12	+ 0,23
		$[\alpha]$	+1,66	+3,33	+ 4,00	+ 7,66
14	31,29	α	+0,13	+0,16	+ 0,19	+ 0,30
		$[\alpha]$	+4,33	+5,33	+ 6,33	+10,0
16	35,76	α	+0,20	+0,25	+ 0,29	+ 0,43
		$[\alpha]$	+6,66	+8,33	+ 9,33	+14,33
			$c = 6$			
2	2,23	α	−0,43	−0,54	− 0,65	− 0,78
		$[\alpha]$	−7,16	−9,00	−10,83	−13
4	4,47	α	−0,36	−0,42	− 0,48	− 0,59
		$[\alpha]$	−6,0	−7,0	− 8,0	− 9,83
6	6,7	α	−0,30	−0,32	− 0,36	− 0,40
		$[\alpha]$	−5,0	−5,33	− 6,0	− 6,66
10	11,18	Alle Drehungswerte sehr nahe = 0				
14	15,65	α	+0,24	+0,31	+ 0,38	+ 0,59
		$[\alpha]$	+4,0	+5,16	+ 6,33	+ 9,83

Rotationsdispersion. 1 Äpfelsäure + n-NaOH. $c = 3$. $t = 15°$.



V. Zur Frage der anomalen Rotationsdispersion.

Die vorstehend gezeichneten Kurvenbilder zeigen untereinander weitgehende Analogien. Bei der Weinsäure und ihren Salzen sehen wir, wie eine anfangs normal ansteigende Dispersionskurve langsam abflacht, sich umkehrt und schließlich in eine normal abfallende Kurve verwandelt wird. Bei der Äpfelsäure und ihren Salzen ist umgekehrt die Umwandlung einer fallenden in eine steigende Kurve gegeben. Bei dieser Umkehr sind Anomalien zu beobachten: Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurve, Achromatismus; doch treten alle diese Erscheinungen ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auf. In einer gewissen Entfernung von der Inaktivitätslinie sowohl im positiven wie im negativen Gebiet ist der Verlauf der Kurven wieder normal. Der Dispersionsquotient nähert sich dann immer mehr dem Grenzwert 2. Gibt man zu den Wein- und Äpfelsäurelösungen steigende Mengen inaktiver Säuren hinzu, so zeigen die Dispersionskurven in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte, auch wird die Nulllinie verschiedentlich geschnitten. Etwas anders verhalten sich die alkalischen Lösungen der Tartrate und Malate. Hier flachen die Dispersionskurven immer mehr ab, um sich schließlich asymptotisch der Nulllinie zu nähern. Überall aber zeigt sich, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe des Nullpunktes auftreten.

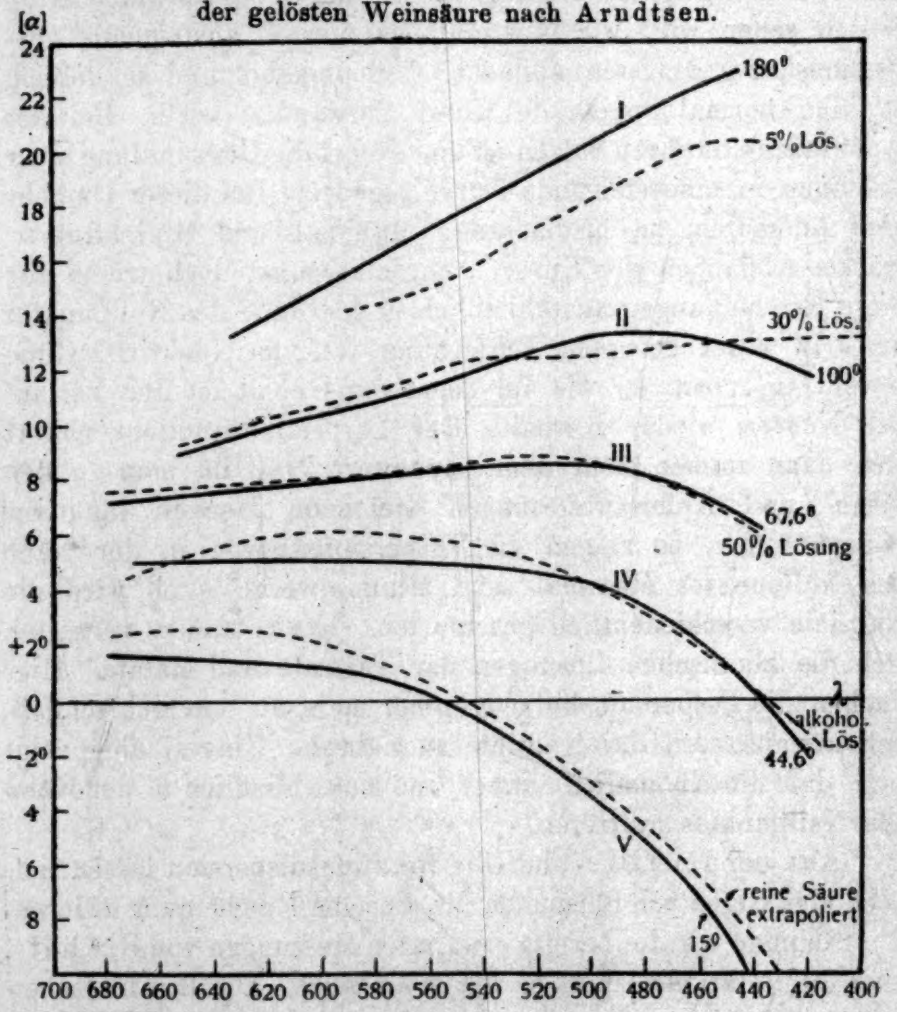
Aus der Literatur über die Rotationsdispersion lassen sich noch eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung zitieren.

Nehmen wir die bereits erwähnten Messungen von Bruhat[1]) über die Rotationsdispersion der Weinsäure. Die Bruhatschen

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).

Kurven sind auf nachstehender Tafel gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven zeigen das Verhalten der geschmolzenen wasserfreien Weinsäure bei verschiedenen Temperaturen. Die punktierten Kurven stammen von Arndtsen[1]) und geben die Werte für die Rotationsdispersion der Weinsäure in mehr oder weniger konzentrierten wäßrigen und alkoholischen Lösungen. Die Analogien beider Kurvenscharen sind in die Augen fallend. Die obersten Kurven zeigen normal ansteigenden Verlauf, in der Nähe des Nullpunktes treten Maximalwerte auf. Schließlich wird die Nulllinie geschnitten, die schneidenden Kurven zeigen anomal große Dispersionsquotienten.

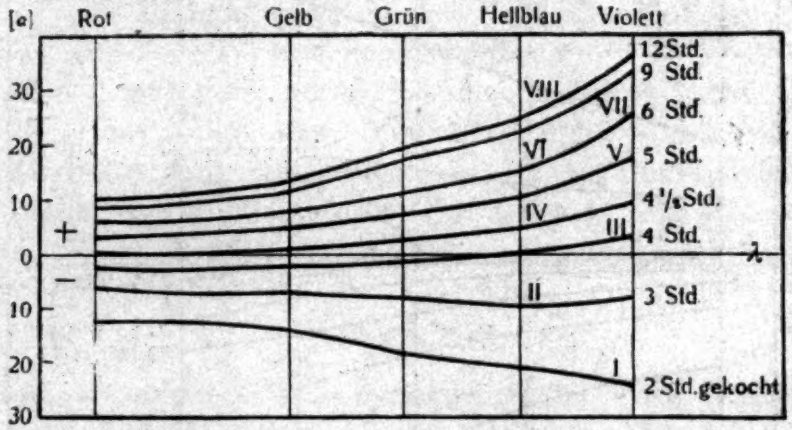
Rotationsdispersion der geschmolzenen Weinsäure nach Bruhat und der gelösten Weinsäure nach Arndtsen.



[1]) Ann. chim. phys. 54, 403 (1858).

Grossmann und Brauer[1]) studierten die Inversion, welche das l-Menthon durch Kochen erfährt und nahmen die Dispersionskurven der verschiedenen Menthone auf. Auch hier wurden in der Nähe des Nullpunktes Anomalien beobachtet. Kurve I verläuft noch völlig normal $\frac{[\alpha]_0}{[\alpha]_r} = 1{,}92$. Bei II tritt ein Minimum im hellblauen Lichte auf, bei III und IV wird die Nulllinie geschnitten. Die Dispersionsquotienten der folgenden Kurven sind zunächst noch sehr groß, nähern sich aber mit wachsender Entfernung vom Nullpunkt immer mehr dem normalen Werte.

Inversion des l-Menthons durch Kochen nach Brauer.



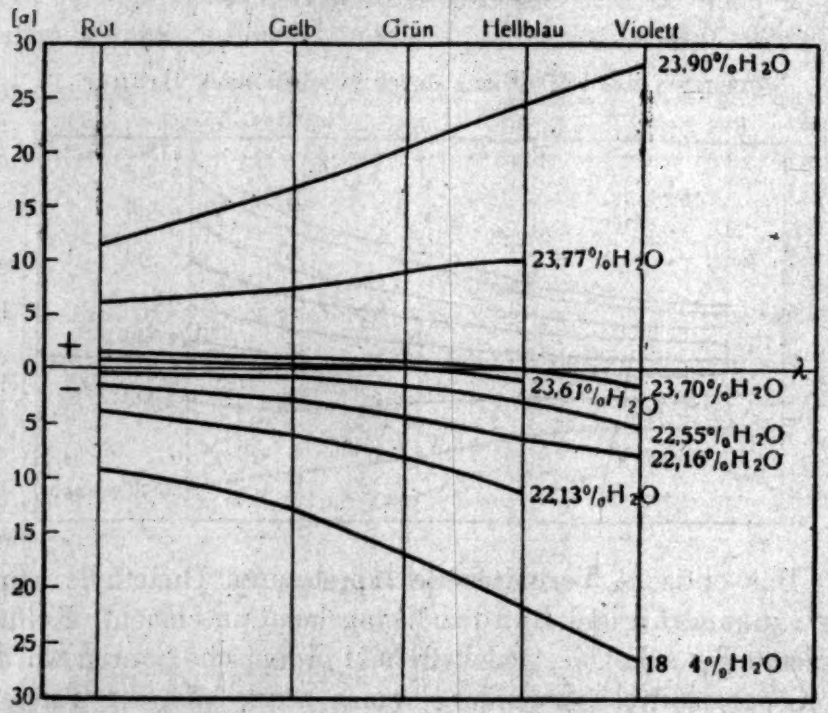
Das optische Verhalten des äpfelsauren Dimethyls wurde von Grossmann und Landau[2]) eingehend untersucht. Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und organische Säuren wurden als Lösungsmittel verwendet, immer zeigte sich die Tendenz, die Drehungsrichtung des Esters umzukehren und in das positive Gebiet überzuführen. Dabei ist immer in der Nähe des Nullpunktes anomale Rotationsdispersion zu beobachten. Sehr großes Zahlenmaterial ist in der zitierten Arbeit gegeben.

Ein gutes Beispiel für die allmähliche Richtungsumkehr der Dispersionskurven bietet auch die Arbeit von Gennari[3]) über Mischungen von Eisessig und Nicotin in wäßriger Lösung. Die beiden aktiven Komponenten, durch deren Zusammen-

[1]) Inaug.-Diss. Berlin 1912.
[2]) Z. physik. Chem. 75, 129 (1910).
[3]) Z. physik. Chem. 19, 130 (1896).

wirken die anomale Dispersion und Drehungsumkehr hervorgebracht wird, sind hier das rechtsdrehende Nicotinacetat und das linksdrehende freie Nicotin, die in wechselnden Verhältnissen in den Lösungen enthalten sind. Ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse ist durch die graphische Darstellung gegeben. In unmittelbarer Nähe des Nullpunktes treten auch hier wieder abnorm große Dispersionsquotienten auf.

Gennari. Äquimolekulare Mischung von Nicotin und Eisessig in wäßriger Lösung.



Ein besonders interessanter Fall der Drehungsumkehr wurde von Gernez[1]) entdeckt. Er brachte Äpfelsäure und Natriummolybdat zusammen und bestimmte die Drehungswerte für gelbes Licht. Wachsende Mengen des Natriummolybdats erzeugten zuerst Zunahme der ursprünglichen Linksdrehung bis zu einem Maximum. Dann wurde Abnahme der Linksdrehung und Übergang in Rechtsdrehung beobachtet; die Rechtsdrehung vermindert sich wieder, geht nochmals in Linksdrehung über

[1]) Zusammenstellung bei Landolt, Das opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 223.

und so fort. Die Nulllinie wird dabei dreimal geschnitten. Die chemische Ursache dieser Umwandlung sowie die Abhängigkeit der sich bildenden Komplexsalze von der Temperatur wurde von Grossmann und Pötter[1]) eingehend studiert. Dispersionskurven waren für diesen Fall noch nicht aufgenommen, doch mußte man nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit Kurvenumkehr und Anomalien in der Nähe des Nullpunktes voraussehen. Das Experiment hat diese Vermutung bestätigt.

Es wurde bei derselben Konzentration gearbeitet, die Gernez angewandt hatte ($c = 9{,}3$). Krystallisierte Äpfelsäure und reines Natriummolybdat wurden zusammen abgewogen und gelöst. Die Drehungswerte in der Nähe des Umkehrpunktes sind in Tabelle XIV zusammengestellt.

Die ursprünglich normal abfallende Kurve flacht ab in der Nähe des Nullpunktes; Minimalwerte treten auf, die Inaktivitätslinie wird geschnitten. In einiger Entfernung vom Nullpunkt ist wieder eine normal ansteigende Kurve zu beobachten. Ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich bei dem zweiten Umkehrpunkte.

Tabelle XIV.

Rotationsdispersion. 20 ccm Äpfelsäure ($c = 9{,}3$) + n g Na_2MoO_4.

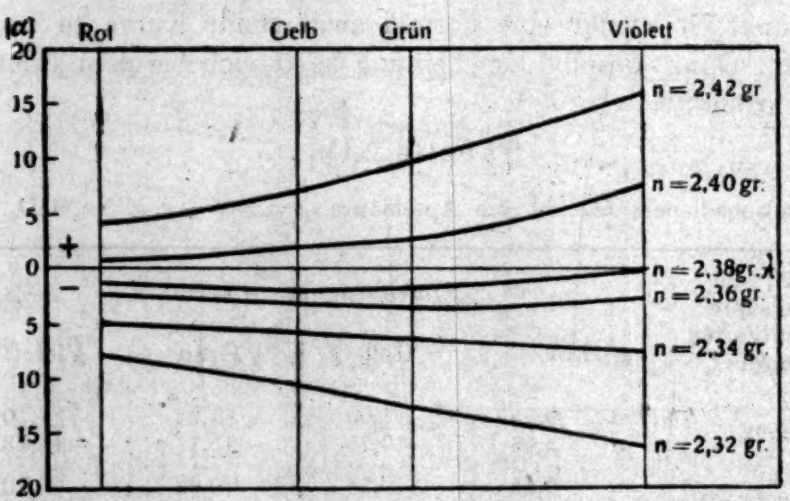
In 20 ccm Äpfelsäure sind enthalten g Na_2MoO_4		1. Umkehrpunkt. $t = 25°$. Rot	Gelb	Grün	Violett
2,32	α	−0,75	− 1,00	− 1,22	− 1,50
	$[\alpha]$	−8,06	−10,75	−13,1	−16,13
2,34	α	−0,45	− 0,56	− 0,62	− 0,70
	$[\alpha]$	−4,84	− 6,02	− 6,66	− 7,53
2,36	α	−0,22	− 0,30	− 0,35	− 0,25
	$[\alpha]$	−2,37	− 3,23	− 3,76	− 2,69
2,38	α	−0,13	− 0,20	− 0,16	0
	$[\alpha]$	−1,4	− 2,15	− 1,72	0
2,40	α	+0,05	+ 0,20	+ 0,25	+ 0,70
	$[\alpha]$	+0,54	+ 2,15	+ 2,69	+ 7,53
2,42	α	+0,40	+ 0,65	+ 0,88	+ 1,50
	$[\alpha]$	+4,3	+ 7,0	+ 9,46	+16,13

[1]) Z. physik. Chem. 56, 577 (1906).

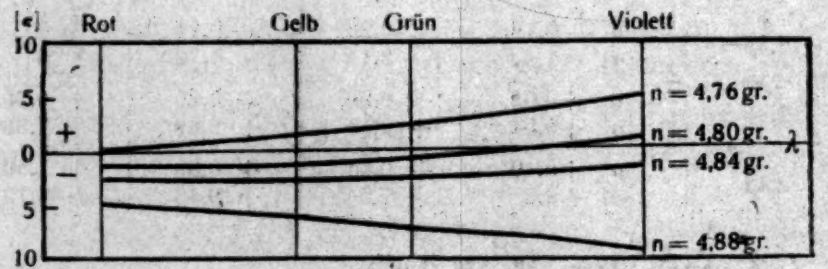
Tabelle XIV (Fortsetzung).

In 20 g Äpfelsäure, $c = 9{,}3$, sind enthalten g Na_2MoO_4		2. Umkehrpunkt. $t = 25°$.			
		Rot	Gelb	Grün	Violett
4,76	α	0	+0,13	+0,20	+0,45
	$[\alpha]$	0	+1,4	+2,15	+4,84
4,80	α	−0,12	−0,14	−0,08	+0,05
	$[\alpha]$	−1,29	−1,51	−0,86	+0,54
4,84	α	−0,23	−0,25	−0,24	−0,15
	$[\alpha]$	−2,47	−2,69	−2,58	−1,61
4,88	α	−0,45	−0,58	−0,69	−0,87
	$[\alpha]$	−4,84	−6,24	−7,42	−9,35

20 ccm Äpfelsäure ($c = 9{,}3$) + n-g Natriummolybdat. $t = 25°$.



$t = 22°$.



In all den hier betrachteten Fällen müssen wir annehmen, daß zwei oder mehr optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in den untersuchten Lösungen vorhanden sind. Sind diese in wechselnden Verhältnissen gemischt, so gehen die Dispersionskurven allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint es durchaus nicht anomal, daß dabei in der Nähe des Nullpunktes Maximal- und Minimalwerte auftreten oder die Kurve stark abflacht. Die Bezeichnung „anomale Rotationsdispersion" ist in diesem Falle nicht glücklich gewählt, und man täte vielleicht besser, einer Anregung von Lowry[1]) zu folgen und nicht normale und anomale, sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion" zu unterscheiden. Lowry macht diesen Vorschlag auf Grund mathematischer Betrachtungen. Er zeigt, daß die normale Rotationsdispersion durch die einfache Drudesche Formel[2]) dargestellt werden kann,

$$\delta = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_1^2},$$

während für die Fälle der anomalen Dispersion eine Summenformel angewendet werden muß:

$$\delta = \sum \frac{k_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es wurden Untersuchungen angestellt über den Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Weinsäure. Das ungespaltene einfache oder komplexe Weinsäuremolekül dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, das Weinsäureion ist rechtsdrehend. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt (wenn keine Komplexbildung erfolgt, wie bei der Borsäure). Die anfänglich normal ansteigende Dispersionskurve kehrt sich dann allmählich um und verwandelt sich in eine fallende Kurve. Bei dieser Um-

---

[1]) Transactions of the Faraday Society, Vol. X, Part. I (1914).
[2]) Drude, 3. Aufl., S. 403.

kehr treten Maximalwerte auf; die Maxima wandern mit steigendem Säureüberschuß in der Richtung der zunehmenden Wellenlänge.

2. Löst man das normale rechtsdrehende Natriumtartrat in überschüssiger Natronlauge, so bildet sich ein linksdrehendes tetrabasisches Salz. Die Bildung dieses Komplexsalzes ist abhängig von der Konzentration der Lösung an Weinsäure und von dem Laugenüberschuß. Bei wachsenden Mengen von Natronlauge flacht die zuerst normal ansteigende Dispersionskurve allmählich ab, berührt asymptotisch die Nulllinie und geht schließlich fallend in das negative Gebiet über.

3. Die Tartrate der Erdalkalien sowie des Magnesiums, Zinks, Cadmiums und Cers wurden in derselben Weise untersucht. Bei Calcium, Strontium, Magnesium und Cer wurde die Bildung von Komplexsalzen beobachtet, deren optisches und chemisches Verhalten von dem der normalen Tartrate zum Teil erheblich abwich.

4. Es wurde der Einfluß von Säuren auf die Rotationsdispersion der Äpfelsäure untersucht. Bei der Äpfelsäure muß man für das ungespaltene einfache oder komplexe Molekül Rechtsdrehung, für das Ion Linksdrehung annehmen. Durch Zusatz von Säuren wird die Dissoziation zurückgedrängt, ganz entsprechend wie bei der Weinsäure. Die fallende Kurve geht hier bei der Drehungsumkehr sehr schnell in eine steigende über.

5. Das normale linksdrehende Natriummalat wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und die Bildung eines rechtsdrehenden Komplexes beobachtet. Die Dispersionskurven flachen allmählich ab und gehen endlich mehr und mehr steigend in das positive Gebiet über. Die Kurven verlaufen ähnlich wie bei dem weinsauren Natrium.

6. Der Vergleich der aufgenommenen Kurvenscharen zeigt, daß die sogenannte anomale Rotationsdispersion (d. h. Maximal- und Minimalwerte, starkes Abflachen der Kurven oder Achromatismus) auftritt, wenn zwei optisch aktive Komponenten von verschiedenem Drehungsvermögen in einer Lösung enthalten sind. Die Dispersionskurven gehen dann allmählich aus dem positiven in das negative Gebiet über oder umgekehrt. Aus

der Literatur über die Rotationsdispersion wurde eine Reihe von Beispielen für dieselbe Erscheinung angeführt und gezeigt, daß die Anomalien immer und ausschließlich in der Nähe der Nulllinie auftreten. Betrachtet man die Kurvenscharen im Zusammenhang, so erscheint ihr Verlauf durchaus nicht anomal; man täte daher besser, einer Anregung von Lowry zu folgen und nicht „normale und anomale", sondern „einfache und zusammengesetzte Rotationsdispersion" zu unterscheiden.

Über Valenzzentren. III.

Das periodische System;

von

O. Hinsberg.

In meiner letzten Abhandlung[1]) habe ich den Versuch gemacht, einige Regelmäßigkeiten, welche sich durch die Anordnung der Elemente in der Form des periodischen Systems ergeben, vermittelst des Prinzips der mehrfachen Valenzzentren zu erklären.

Bekanntlich zeigt sich beim Übergang vom vierten zum fünften Element einer Reihe des periodischen Systems ein auffallender Sprung in der Schmelz- und Siedepunktskurve. Während die Elemente der vier ersten Gruppen mit steigender Ordnungszahl der Gruppe im Schmelz- und Siedepunkt zunehmen, findet in der nächsten, fünften Gruppe eine starke Erniedrigung von Siedepunkt (und Schmelzpunkt) statt. Neben dem sehr hoch schmelzenden und siedenden Kohlenstoff befindet sich der gasförmige Stickstoff, neben dem Silicium der niedrig siedende Phosphor, neben dem hoch schmelzenden und siedenden Germanium das leichtflüchtige Arsen. (Die Ausnahmen von dieser Regel in der dritten und fünften Reihe sollen später besprochen werden.) Diese Erscheinung steht, wie in der angeführten Abhandlung auseinander gesetzt wird, ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem Auftreten eines neuen Valenzzentrums in dem Atom der Elemente der Gruppe V und der darauf folgenden Gruppen.

---

[1]) Vorhergehende Abhandlungen: Dies. Journ. [2] **93**, 302 (1916); **94**, 179 (1916); **95**, 121 (1917).

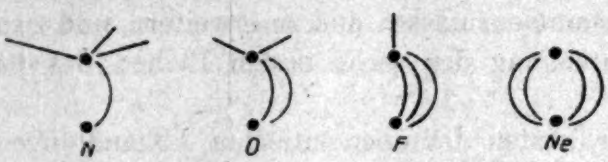
Im nachfolgenden möge der Versuch gemacht werden, das damals Gesagte, sofern es sich auf das periodische System bezieht, zusammenzufassen und zu erweitern, und zwar in Form einer Besprechung der sechs ersten Reihen des periodischen Systems.

In der letzten der eben zitierten Abhandlungen habe ich Valenzzentrum = Atomkern (nach Rutherford) gesetzt. Es wird sich aber empfehlen, da über die Beschaffenheit der Atomkerne noch allzuwenig bekannt ist, hier voläufig von Valenzzentren zu sprechen. Die Theorie der mehrfachen Valenzzentren basiert, wie bemerkt werden mag — unabhängig von jeder physikalischen Theorie —, auf Schlußfolgerungen, welche sich aus den, bei einigen Elementen (N, S) beobachteten Isomerieerscheinungen, sowie aus dem Studium der Erscheinungen der Ringäquivalenz und der Eigenschaften der Oniumverbindungen ergeben.

Erste Reihe. Die vier ersten Elemente der Reihe Li, Be, B und C haben ein Valenzzentrum, die Wertigkeit steigt von eins bis auf vier. Im vierwertigen Kohlenstoff ist die Maximalwertigkeit des Valenzzentrums erreicht; das nächste Element der Reihe, der Stickstoff, besitzt in seinem Atom zwei Valenzzentren[1]), von denen das eine vier-, das andere einwertig ist. Beim weiteren Fortschreiten in der Reihe von links nach rechts treffen wir auf den Sauerstoff mit einem vier- und einem zweiwertigen Valenzzentrum, ferner auf Fluor, dessen Atome ein vier- und ein dreiwertiges Valenzzentrum enthalten und schließlich in der achten Gruppe auf das Neon mit zwei vierwertigen Zentren. Die Valenzen der beiden Zentren können sich bei all diesen Elementen gegenseitig binden; die nach dieser intra-atomaren Bindung für die Außeneinwirkung des Atoms übrig bleibenden Valenzen, die sich besonders positiven Liganden gegenüber betätigen — die sogenannten Normalvalenzen oder besser Differential-

[1]) Über den Abstand der Valenzzentren in derartigen Atomen konnte beim Schwefelatom Aufschluß erhalten werden; er ist in diesem Falle ungefähr gleich dem Abstand der Mittelpunkte zweier doppelt gebundener C-Atome.

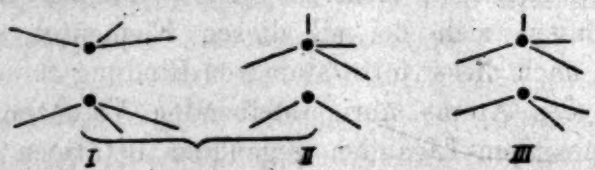
valenzen[1]) — nehmen der Zahl nach von links nach rechts um je eine Einheit ab.



Im Neonatom ist der Ausgleich der Valenzen der beiden vierwertigen Kerne vollständig; die inneren Bindungen sind so fest, daß Neon unter keinen Umständen mit einem anderen Element in Reaktion gebracht werden konnte. Neon ist ausschließlich nullwertig.

Die Gesetzmäßigkeit beim Aufbau der Elemente der ersten Reihe ist demnach einfacher Art: Anwachsen der Anzahl der Valenzen des ersten Zentrums von eins bis vier; hierauf Angliederung eines zweiten Valenzzentrums, dessen Wertigkeit ebenfalls von eins bis vier zunimmt. Das letzte Element der Reihe, dessen Atom zwei vierwertige Zentren umschließt, deren Valenzen sich innerhalb des Atoms ausgleichen, ist nullwertig.

Das gleiche Aufbauprinzip finden wir in der zweiten Reihe; auch hier finden wir die Angliederung eines zweiten Valenzzentrums bei dem fünften Element der Reihe, dem Phosphor; sein Atom enthält, wie das des Stickstoffs, ein vier- und ein einwertiges Zentrum. Nach ihm folgt der Schwefel, dessen Atome vielleicht in zwei Formen, welche leicht ineinander übergehen (I und II), existieren; die experimentellen Resultate weisen hierauf hin.[2])



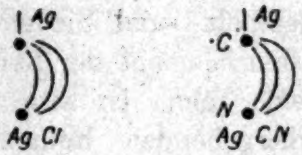
Das Chloratom ist ohne Zweifel nach III gebaut, enthält also — entgegen meiner früher geäußerten Vermutung —

---

[1]) Unter Differentialvalenzzahl ist demnach die Differenz der Valenzzahlen der beiden Zentren zu verstehen.

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 93, 306 (1916).

nicht drei, sondern zwei Valenzzentren.[1]) Veranlassung zu dieser Vermutung gab die Ähnlichkeit der Chlorwasserstoffsäure mit der Cyanwasserstoffsäure, die besonders in gewissen Salzen der beiden Säuren hervortritt [AgCl, AgCN; $PbCl_2$, $Pb(CN)_2$ usw.]. Ich führte die Ähnlichkeit zurück auf das Vorkommen von je drei Valenzzentren in Cl und CN. Sie läßt sich aber auch bis zu einem gewissen Grade erklären durch das Vorhandensein von je drei Bindungen in Cl und CN, drei intra-atomaren im Cl-Atom und drei intra-molekularen in der Cyangruppe.[2])



Das letzte Element der Reihe, das Argon, ist, wie das entsprechende in der ersten Reihe, nullwertig, da die Valenzen der beiden Zentren sich vollständig neutralisieren.

Hier sei noch eine kurze Abschweifung auf das Gebiet der Elektronentheorie gemacht.

Bekanntlich spielen die Elemente der 5.—7. Gruppe in ihren Verbindungen mit den Elementen der ersten vier Gruppen oft die Rolle der Anionen, d. h. die Atome der negativen Elemente der 5.—7. Gruppe sind, sofern ihre Verbindungen mit den mehr positiven Elementen elektrolytisch dissoziiert sind, mit von diesen, den Kationen, abgegebenen Valenzelektronen geladen.[3]) Die Gesamtzahl der Elektronen im Anion ist in diesen Fällen sehr oft gleich 8 (NaCl, Na_2S usw.). Da zwei Valenzzentren im Atom vorhanden sind, kommen also vier

[1]) Dies. Journ. [2] 94, 190 (1916).

[2]) Für Br und J läßt sich dieselbe Betrachtung anstellen. Weshalb Salze, wie $AgFl_2$ und $PbFl_2$ keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Halogene im engeren Sinne (und des Cyans) zeigen, bedarf noch einer näheren Erklärung.

[3]) Die Anordnung der Elektronen im Anion und Kation ist eine ganz andere, wie die im nicht elektrolytisch dissoziierten Molekül. Formeln, wie die oben für AgCl gegebenen, gelten demnach nur für das elektrolytisch nicht dissoziierte Molekül.

Elektronen auf jedes Zentrum. Dies entspricht der von mir formulierten Gesetzmäßigkeit, derzufolge ein Valenzzentrum höchstens vier Valenzelektronen festhalten kann. Daß diese Annahme aber nicht allgemein für sämtliche Reihen des periodischen Systems gültig ist, wird die Betrachtung der dritten Reihe ergeben.

Die Elemente der dritten Reihe zeigen bekanntlich zum Teil einen anderen Typus, wie die der beiden vorhergehenden Reihen; sie verläuft anormal. Die sämtlichen Elemente der dritten Reihe sind Metalle; mit den Metalloiden fehlt der starke Abfall von Schmelz- und Siedepunkt beim Übergang vom vierten zum fünften Element der Reihe (Ti, Va). Die Zahl der Elemente ist gleich zehn, ist also um zwei größer wie die der beiden vorhergehenden Reihen. Ein nullwertiges Element fehlt — die Reihe schließt mit dem zweiwertigen Nickel.

Die Eigenschaften der Elemente der dritten Reihe lassen sich vielleicht wie folgt auf die Anordnung der Valenzzentren und Valenzen im Atom der Elemente zurückführen.

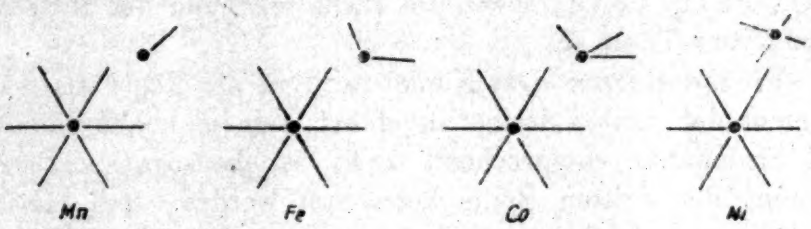
Es wird angenommen, daß sich in diesen Atomen ein Valenzzentrum befindet, welches maximal sechswertig sein kann. Dementsprechend wächst die Zahl der von dem Zentrum ausgehenden Valenzen vom ersten Element der Reihe, dem Kalium, an bis zum sechsten, dem Chrom, von eins bis sechs. Die Sechswertigkeit des Chroms zeigt sich bekanntlich in seiner höchsten stabilen Sauerstoffverbindung[1]), dem Chromtrioxyd, und zwar hat CrO_3, ähnlich wie CO_2 und SO_2, wenig Neigung, Hydratformen zu bilden. Dies läßt auf eine gleichartige Bindung der drei O-Atome und damit auf eine symmetrische Verteilung der sechs Valenzen im Raume schließen.

Das nächste Element der Reihe, das Mangan, umfaßt in seinem Atom neben dem sechswertigen Zentrum ein zweites einwertiges Valenzzentrum. Dieser Forderung entsprechend

---

[1]) Riesenfeld hat eine Reihe von Perchromaten beschrieben, welche sich von den Säuren H_3CrO_8, H_3CrO_7 und $HCrO_5$ ableiten. R. nimmt in ihnen zum Teil siebenwertiges Chrom an. Da die Verbindungen äußerst labil sind, dürfen sie hier außer Betracht bleiben (Ber. der naturforschenden Ges. zu Freiburg XVIII, 1).

ist es — in seiner Sauerstoffverbindung — maximal siebenwertig. In den beiden ersten Reihen ist der Eintritt eines neuen Valenzzentrums mit dem starken Abfall von Schmelz- und Siedepunkt verbunden. Das gleiche zeigt sich auch hier, wenn auch nicht in so prägnanter Weise: Chrom, Schmelzpunkt 2200°, Siedepunkt sehr hoch; Mangan, Schmp. 1225°, Siedep. 1900°.



Das nun folgende Eisen muß nach der Theorie ein sechswertiges und ein zweiwertiges Valenzzentrum besitzen. Seine maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff ist aber nur 6 (in der Eisensäure), nicht 8, wie die Formel es verlangt. Nur im Eisentetracarbonyl, $Fe(CO)_4$, ist das Eisen vielleicht achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen.[1])

Nun folgt Kobalt mit einem dreiwertigen neben dem sechswertigen Valenzzentrum. Es ist in seinen Sauerstoffverbindungen drei- und zweiwertig, was darauf hinweist, daß nur die Differentialvalenzen mit O in Bindung treten. Auch das letzte Element der Reihe, das Nickel, ist in seiner Sauerstoffverbindung NiO nur zweiwertig, betätigt dem O gegenüber also gleichfalls die Differentialvalenz. Doch zeigt Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, daß das Ni-Atom wahrscheinlich eine große Zahl von Valenzen (mindesten 8) besitzt. Nach dem hier gegebenen Bilde sollte Nickel höchstens zehnwertig sein.

Die Elemente der dritten Reihe zeichnen sich, wie schon hervorgehoben wurde, durch manche Eigenheiten von den Elementen der vorhergehenden Reihen aus. Der metallische Charakter[2]) sämtlicher Elemente bis zum Ende der Reihe hängt wohl mit dem Vorwiegen des sechswertigen Valenz-

[1]) Im Pentacarbonyl, $Fe(CO)_5$, wäre das Eisen dann allerdings zehnwertig.

[2]) Und damit das (von Ti ab) niedrige Atomvolumen.

zentrums zusammen. Daß die Reihe nicht mit einem nullwertigen Element endet — wie die beiden vorhergehenden Reihen —, wird hier erklärt durch die Ungleichartigkeit der beiden Valenzzentren, von denen das erste maximal sechs, das zweite nur vier Valenzen betätigen kann. Unerklärt bleibt vorläufig die Vorliebe für die Dreiwertigkeit in den Salzen und den Sauerstoffverbindungen vom Titan an (Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3), sowie die starke Färbung der Salze und Oxyde vom Titan ab.

Vierte Reihe. Das Kupfer wird in der Regel als erstes Element der vierten Reihe angeführt; seinem hohen Schmelz- und Siedepunkt entsprechend kann es ebensogut als letztes Element der dritten Reihe betrachtet werden. Ich fasse es als Übergangselement von der dritten zur vierten Reihe auf, über dessen Atom, bezüglich der Anordnung der Valenzen und Zentren, vorläufig noch nichts ausgesagt werden kann. Von dem zweiwertigen Zink ab ist die Entwicklung der vierten Reihe normal. Die Zahl der Valenzen des ersten Zentrums steigt im Germanium bis zu vier, dann wird das zweite Valenzzentrum angegliedert, dessen Wertigkeit von eins (im Arsen) bis zu vier steigt. Das letzte Element der Reihe, Krypton, ist dementsprechend nullwertig.

Die fünfte Reihe ist, wie die dritte, in ihrer Entwicklung anormal; die Atome ihrer Elemente bauen sich auf einem Valenzzentrum auf, welches im Maximum sechswertig wird (Molybdän), und dem ein zweites Valenzzentrum sich anschließt, dessen Wertigkeit bis vier steigt. Das dem Mangan entsprechende Element ist in der fünften Reihe nicht bekannt. Dem Eisen entspricht hier das Ruthenium, dessen Atome ein sechs- und ein zweiwertiges Zentrum enthalten; in seiner höchsten Sauerstoffverbindung ist es achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen. Das nun in der Reihe folgende, dem Kobalt entsprechende Rhodium ist in seinen Salzen und seiner beständigen Sauerstoffverbindung dreiwertig, betätigt also wesentlich die Differentialvalenzen. Deshalb gilt für das letzte Element der Reihe, das Palladium, dessen beständiges Oxyd die Formel PdO besitzt.

Das in der Reihe der Elemente folgende Silber entspricht dem Kupfer; es darf als Übergangselement von der fünften

zur sechsten Reihe aufgefaßt werden. Letztere, mit dem zweiwertigen Cadmium beginnend, verläuft normal und endet mit einem nullwertigen Element, Xenon.

Die nun im periodischen System nach dem Vorhergang von Cs und Ba folgenden Elemente der seltenen Erden sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften noch wenig durchforscht, auch ist die Art ihrer Einreihung in das System noch nicht endgültig festgestellt.

Es wäre daher verfrüht, sie in die hier gemachte Betrachtung einzubeziehen, welche also hiermit ihren Abschluß finden möge.

Freiburg i/B.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

Über die Einwirkung von Oxalester auf β-Aminocrotonsäureester;

von

Wilhelm Wislicenus und **Karl Schöllkopf.**

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift[1]) über die „Esterkondensation" zwischen Oxalester und Äthoxycrotonsäureester berichtet, die uns die tiefrote Kaliumverbindung eines Cyclopentadienonderivates geliefert hatte. Bei dem Versuche, die Reaktion auch mit dem β-Aminocrotonsäureester durchzuführen, sind wir auf ähnliche farbige Kaliumverbindungen[2]) gestoßen, aber erst dann, als wir zwei Moleküle des Oxalesters auf ein Molekül Aminocrotonsäureester einwirken ließen. Das erste Molekül Oxalester greift nämlich nicht nach Art der Esterkondensation in eine Methengruppe ein, sondern tritt an den Stickstoff. Es entsteht dabei derselbe „N-Äthoxalyl-β-aminocrotonsäureäthylester", wie ihn Benary, Reiter und Svenderop[3]) kürzlich beschrieben haben. Da unsere Bereitungsweise vielleicht etwas bequemer ist und wir die Beobachtungen der Genannten in einigen Punkten ergänzen können, so sollen unsere Versuche hier mitgeteilt werden. Sie sind unabhängig von Benary und seinen Mitarbeitern im Jahre 1916 durchgeführt worden, ehe die angeführte Abhandlung uns zu Gesicht gekommen war.

Während Benary, Reiter und Svenderop zunächst aus Natriumstaub und Aminocrotonsäureester die Natriumverbindung des Esters herstellten und darauf den Oxalester ein-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 269 (1917). [2]) A. a. O. S. 281.
[3]) Ber. 50, 65 (1917).

wirken ließen, haben wir zuerst Oxalester mit alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung vermischt und hierauf den Aminocrotonsäureester hinzugegeben.

Wir erhielten auf diese Weise die Kaliumverbindung des N-Äthoxalylaminocrotonsäureesters,

$$COOC_2H_5 . C(OK) : N—C(CH_3) : CH . COOC_2H_5,$$

in Form eines hell citronengelben, krystallinischen Niederschlages, der sich an der Luft rasch verschmiert, in reichlicher Menge. In Wasser löst sie sich mit alkalischer Reaktion, und es tritt rasch Verseifung einer Carbäthoxylgruppe ein. Um diese Störung zu vermeiden, wurde der freie Ester so dargestellt, daß die fein gepulverte Kaliumverbindung, ohne sie vorher zu lösen, in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen wurde. Der Äthoxalyl-β-aminocrotonsäureester schied sich als Öl ab, das aber bald krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute überstieg 80% der möglichen Menge. Was die Eigenschaften dieser Verbindung anlangt, so können wir die Angaben von Benary, Reiter und Svenderop bestätigen. Nur fanden wir, daß sich je nach der Schnelligkeit der Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Petroläther Krystalle von verschiedenem Aussehen bilden. Bei raschem Abkühlen der warm gesättigten Lösungen entstanden rhombische Blättchen, während bei langsamer Ausscheidung rechtwinkelig abgestutzte Nadeln oder langgestreckte Täfelchen erschienen. Der Schmelzpunkt beider Modifikationen ist der gleiche (58—59°, nach B., R. und S. 60°). Schon beim Lösen der Kaliumverbindung in kaltem Wasser verseift sich, wie erwähnt, die eine der beiden Carbäthoxylgruppen, und es entsteht das Salz der auch von Benary und seinen Mitarbeitern erwähnten Säure („β-Oxaminsäurecrotonsäureäthylester"). Wir fanden, daß sie aus wenig Wasser in kleinen Prismen mit dem sehr unscharfen Schmelzpunkt (85—90°) krystallisiert. Diese enthalten Krystallwasser und gehen im Exsiccator unter Verwitterung in die bei 106 bis 107° schmelzende wasserfreie Säure über.

Wenn man bei der Synthese die zwei Atomen entsprechende Menge Kalium und zwei Moleküle Oxalester auf 1 Mol. Aminocrotonsäureester einwirken läßt, so entsteht statt der hell citronengelben eine tief dunkelgelbe Dikaliumverbin-

dung, die sich wahrscheinlich von einem N,C-Diäthoxalyl-β-aminocrotonsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 . C(OK) : CH . C : CH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N : C(OK) . COOC_2H_5 \end{array},$$

ableitet, und in dem wir ein durch Ringschluß daraus entstandenes Produkt vermuten.

Die weitere Untersuchung soll sich auch auf andere Esterkondensationen erstrecken, bei denen verschiedene Acylaminocrotonsäureester als Esterkomponenten zur Anwendung gelangen.

Versuche.

Kaliumverbindung des N-Äthoxalyl-aminocrotonsäureesters, $CH_3.C[N:C(OK).COOC_2H_5]:CH.COOC_2H_5$.

13 g Kalium wurden in der früher beschriebenen Weise mit 150 ccm ganz absolutem Äther und 46 g über Natrium destilliertem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zur Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurden 48,7 g säurefreier Oxalester und nach kurzem Stehen eine Lösung von 42,7 g Aminocrotonsäureester in der doppelten Menge Äther hinzugefügt. Nach kurzer Zeit schied sich die hell citronengelbe Kaliumverbindung in einer Menge aus, die etwa 90 % der möglichen Ausbeute entsprach. Sie bildet mikroskopisch kleine Nädelchen, die bei 120—130° unter Zersetzung schmelzen und auch bei sorgfältiger Aufbewahrung sich zersetzen.

0,5989 g gaben 0,1996 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_5NK$:		Gefunden:
K	14,6	14,8 %.

In kaltem Wasser löst sich das Salz sehr leicht mit alkalischer Reaktion. Die Lösung in heißem absolutem Alkohol erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

N-Äthoxalyl-β-aminocrotonsäureester, $CH_3.C(NH.CO.COOC_2H_5):CH.COOC_2H_5$.

30 g der hellgelben Kaliumverbindung wurden allmählich in 120 ccm gut gekühlter 10 prozent. Schwefelsäure eingetragen.

Der sich erst ölig abscheidende Ester erstarrte alsbald zu farblosen Kryställchen, von denen über 80% der theoretischen Ausbeute erhalten wurden. Aus einem Gemisch von 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol oder aus heißem Petroläther krystallisieren rhombische Blättchen, wenn man die heißen Lösungen rasch abkühlt. Flache Nädelchen von rechteckigem Umriß bekommt man, wenn die Lösung in wäßrigem Alkohol sehr langsam sich abkühlt, oder wenn man eine kalt gesättigte Lösung in Petroläther an der Luft abdunsten läßt. Der Schmelzpunkt ist bei beiden Formen zu 58—59° gefunden worden. Aus den Nädelchen entstehen bei rascher Krystallisation wieder die Blättchen.

0,1971 g gaben 0,3767 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.
0,3410 g gaben 18,4 ccm N bei 19° und 737 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_5N$:		Gefunden:
C	52,4	52,1 %
H	6,5	6,7 „
N	6,1	6,0 „ .

Die alkolische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

Einwirkung von Wasser auf die Kaliumverbindung.

Bringt man das oben beschriebene hell citronengelbe Kaliumsalz mit wenig Wasser zusammen, so löst es sich unter Erwärmung zuerst auf. Kurz darauf erstarrt die Flüssigkeit, indem sie sich mit langen, farblosen Krystallnadeln durchsetzt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei etwa 58°. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Die heiße alkoholische Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die unten beschriebene „Estersäure".

I. 0,2088 g gaben 0,0670 g K_2SO_4.
II. 0,5890 g gaben 0,1844 g K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6NK$:	Gefunden: I.	II.
K	13,7	14,0	14,0 %.

Die Kaliumbestimmung läßt auf Addition eines Moleküls Wasser schließen. Wir müssen es zunächst dahingestellt sein lassen, was dieses Salz ist.

β-Oaminsäure-crotonsäure-äthylester, $CH_3.C(NH.CO.COOH):CH.COOC_2H_5$.

Aus der wäßrigen Lösung der hell citronengelben Kaliumverbindung des Esters oder des vorstehend erwähnten farblosen Salzes wird durch verdünnte Schwefelsäure eine krystallwasserhaltige Säure gefällt, deren Menge 85% der theoretisch möglichen Ausbeute übersteigt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 85 und 90°. Wenn man kleine Mengen aus Wasser umkrystallisiert, erhält man rechteckig abgestumpfte farblose, kleine Prismen, die im Exsiccator verwittern und dann zwischen 105 und 108° schmelzen. (Benary, Reiter und Svenderup fanden 107°.) Aus einem Gemisch gleicher Mengen Benzol und Petroläther krystallisiert die Säure in Form feiner Nädelchen (Schmp. 106—108°).

0,2021 g gaben 0,3509 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.
0,2196 g gaben 14,3 ccm N bei 14° und 726 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_5N$:		Gefunden:
C	47,7	47,4%
H	5,5	5,5 „
N	7,0	7,3 „ .

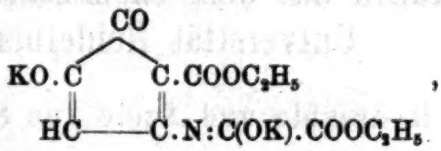
Die Säure ist in warmem Wasser leicht löslich, in den organischen Lösungsmitteln löst sie sich etwas schwerer als der Ester. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt nach längerem Kochen farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 112—114°, die bisher nicht weiter untersucht worden sind.

Kondensation des β-Aminocrotonsäureesters mit zwei Molekülen Oxalester.

13 g Kalium wurden in 150 ccm absolutem Äther und 46 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler gelöst und nach dem Erkaltem 48,7 g Oxalester hinzugegeben. Als dann nach einiger Zeit eine ätherische Lösung von 21,3 g Aminocrotonsäureester hinzufließen gelassen wurde, färbte sich die Flüssigkeit rot, und nach kurzer Zeit schied sich eine gelbrote Kaliumverbindung ab. Sie wurde nach 2 Tagen abgesaugt und mit Äther gewaschen. So wurden 56 g eines tiefgelben Produktes erhalten. Die gleiche Substanz kann man aus dem hell citronengelben Kaliumsalz oder aus dem Äthoxylcrotonsäure-

ester darstellen, wenn man diese mit entsprechenden Mengen Oxalester und Kaliumäthylat zusammenbringt.

Eine Reinigung durch Umkrystallisieren war uns bisher nicht möglich, doch vermuten wir, daß hier das Dikaliumsalz eines cyclischen Oxalyl-N-äthoxalylacetessigesters,



entstanden ist. Indessen soll die Möglichkeit der Bildung eines stickstoffhaltigen Ringes nicht ausgeschlossen werden.

0,7239 g gaben 0,3291 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_7NK_2$:		Gefunden:
K	21,8	20,4 %.

Das Salz ist in Wasser ziemlich gut mit alkalischer Reaktion löslich. Aus saurem Bade wird Wolle und Seide schön gelb gefärbt, durch Nachchromieren erhält man etwas lichtechtere braune Töne.

Beim Versetzen der Lösung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure krystallisierte eine Monokaliumverbindung in feinen verfilzten gelben Nädelchen aus.

0,3870 g gaben 0,1014 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_7NK$:		Gefunden:
K	12,1	11,8 %.

Hieraus den freien Ester abzuscheiden, ist durch seine Veränderlichkeit bisher erschwert worden. Es soll hierüber, wie über die Kondensation von Oxalester mit Benzoylaminocrotonsäureester später berichtet werden.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

147. Uber Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren;

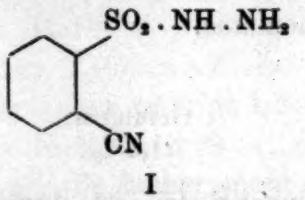
von

Ernst Schrader.

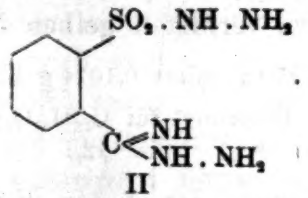
III. Die Einwirkung von Hydrazin auf o-Cyanbenzolsulfochlorid.

Hydrazin reagiert in benzolischer Lösung mit o-Cyanbenzolsulfochlorid; es resultiert eine Substanz, die sich als typisches Hydrazid erweist.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Sulfochlorid war zu erwarten, daß zuerst ein o-Cyanbenzolsulfohydrazid (I) entstehen und weiterhin auch die Cyangruppe unter Bildung des entsprechenden Hydrazidins (II) mit Hydrazin reagieren würde.



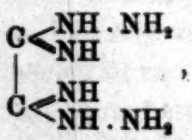
I



II

Doch ließ sich dabei eine Verbindung von der Formel I nicht fassen.

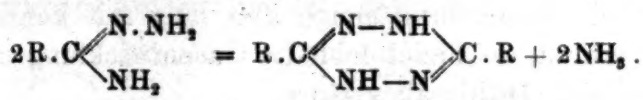
Nach den bisherigen Erfahrungen sind Hydrazidine im freien Zustande meist leicht zersetzlich, mit Säuren dagegen bilden wohl alle beständige Salze. Von großer Beständigkeit ist das Hydrazidin des Cyans,



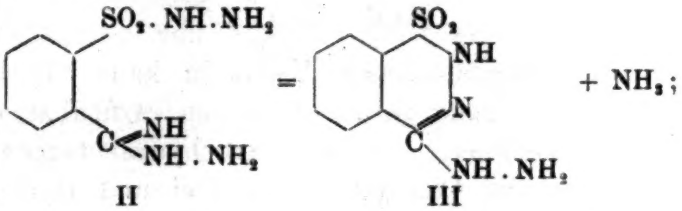
das nur gegen kochendes Wasser und gegen Alkalien empfindlich ist. Das Nitrat ist ein prachtvoll krystallisierendes Salz.[1])

[1]) Gütige Privatmitteilung von Herrn Prof. Curtius.

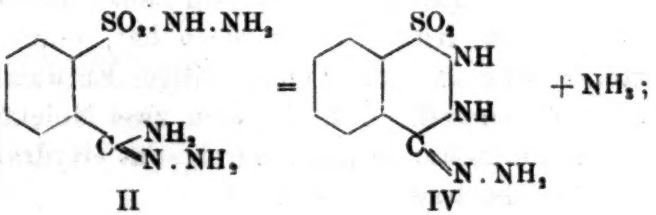
Aber in den meisten bisher beobachteten Fällen vereinigen sich zwei Moleküle Hydrazin unter Ammoniakabspaltung zu Dihydrotetrazinen nach der Gleichung:



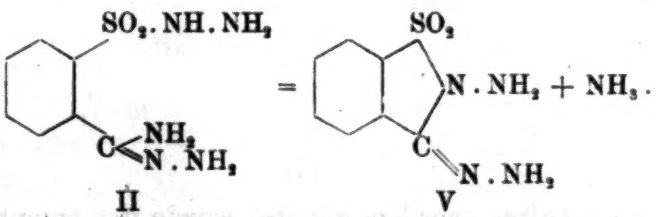
Im vorliegenden Falle konnte auch Ammoniakabspaltung innerhalb eines Moleküls unter Ringschluß eintreten, entspechend einer der drei Gleichungen:



II III



II IV

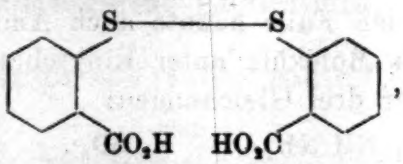


II V

Wie die Molekulargewichtsbestimmung der Benzalverbindung ergab, verläuft die Reaktion im Sinne einer dieser letztgenannten Gleichungen. Das primär entstehende Hydrazidin (II) verliert also spontan Ammoniak. Von den drei hiernach für das Produkt möglichen isomeren Formeln scheiden IV und V aus, da eine doppelt gebundene $N.NH_2$-Gruppe schon durch die Einwirkung von kalter verdünnter Schwefelsäure abgespalten werden sollte, was die Versuche nicht bestätigten. Gegen Formel V spricht auch der Umstand, daß die Substanz sich trotz energischer Behandlung mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung nur mit einem Molekül desselben kondensieren läßt. Demnach dürfte der Verbindung die Formel III zukommen

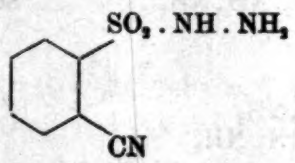
und das innere Anhydrid des o-Sulfobenzoesäuredihydrazids vorliegen. In verdünnter Natronlauge ist der Körper löslich; salzbildend ist offenbar das Wasserstoffatom der Sulfamidogruppe.

Wird die Verbindung einige Zeit lang mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so findet lebhafte Gasentwicklung statt, und es scheidet sich Dithiosalicylsäure,

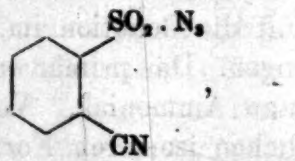


aus. Von dem abgespaltenen Hydrazin kann ein Teil als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Offenbar wird zuerst der Ring geöffnet. An der Carbohydrazidogruppe wird durch Hydrolyse die Carboxylgruppe frei und Hydrazin abgelöst; die Sulfhydrazidogruppe zerfällt entsprechend dem Reaktionsschema, das Raschig[1]) gegeben hat, unter Bildung der Sulfinsäuregruppe und unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff. Darauf treten zwei Moleküle unter Reduktion der Sulfinsäuregruppe durch das Hydrazinchlorhydrat zu Dithiosalicylsäure zusammen.

Da ein Hydrazid von der Formel



bisher nicht erhalten werden konnte, wurde das entsprechende o-Cyanbenzolsulfoazid,



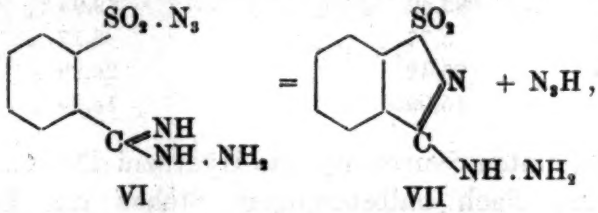
nach dem Verfahren von Forster und Fierz[2]) durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid dargestellt. Es ist nicht explosiv.

---

[1]) Chem. Ztg. 34, 568 (1910); 37, 214 (1913); Z. angew. Chem. 23, 972 (1910); 26, 134 (1913).

[2]) Journ. Chem. Soc. 93, 76 u. 669 (1908) und auch folgende Jahrgänge.

o-Cyanbenzolsulfoazid liefert mit Hydrazin das bereits früher[1]) beschriebene Pseudosaccharinhydrazid (VII). Hydrazin wirkt hier also nicht unter Bildung eines Hydrazidins (VI) auf die Cyangruppe, sondern es tritt nach der Gleichung,

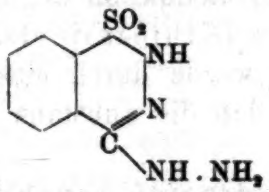


unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure sofort Ringschluß ein.

Mit der Untersuchung des o-Cyanbenzolsulfoazids bin ich noch beschäftigt.

Experimentelles.

o-Sulfhydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



10 g o-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 100 ccm Benzol gelöst, von kleinen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und 10 g wasserfreies Hydrazin unter guter Kühlung und beständigem Schütteln in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Lösung trübt sich, und am Boden des Gefäßes scheidet sich ein schweres Öl ab, das zum Teil fest wird; gleichzeitig macht sich der Geruch von Ammoniak bemerkbar. Die Benzollösung wird abgegossen und der Rückstand über Schwefelsäure völlig zum Erstarren gebracht. Durch schnelles Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden ansehnliche Nadeln erhalten, die sich bei 154° unter starker Verpuffung zersetzten.

Das Hydrazid löst sich in Natronlauge und fällt auf Zusatz von Essigsäure unverändert wieder aus. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte energisch reduziert.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 95, 320 (1917).

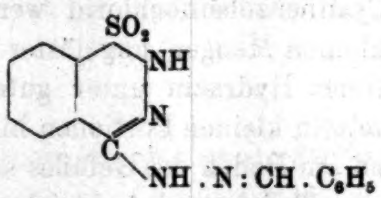
4,540 mg gaben 6,654 mg CO_2 und 1,570 mg H_2O.
4,706 mg gaben 1,120 ccm N bei 23° und 728 mm.
0,1467 g gaben 0,1602 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_2N_4S$:		Gefunden:
C	39,62	39,95 %
H	3,77	3,87 „
N	26,42	26,29 „
S	15,09	14,99 „ .

In verdünnten Säuren ist das Hydrazid löslich. Wird die saure Lösung nach halbstündigem Stehen mit Benzaldehyd geschüttelt, so ist kein Hydrazin als Benzaldazin nachzuweisen. Es entsteht quantitativ die Benzalverbindung des unveränderten Hydrazids. Vgl. unten.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der gesamte Stickstoff abgespalten. Ein Teil entweicht gasförmig, ein anderer Teil wird als salzsaures Hydrazin losgelöst und kann als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Der größte Teil wird offenbar zur Reduktion der Sulfogruppe verbraucht. Daneben scheidet sich Dithiosalicylsäure vom Schmp. 280° aus. Zur Kontrolle wurde durch eine Mikrostickstoffbestimmung nachgewiesen, daß die Substanz frei von Stickstoff war.

Benzal-o-sulfhydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



Zu einer wäßrigen Lösung des o-Sulfhydrazidobenzhydrazidanhydrids wird eine Lösung von Benzaldehyd im Wasser gegeben; die Benzalverbindung scheidet sich beim Schütteln aus. Aus Alkohol werden derbe Prismen vom Schmp. 179° erhalten. Der Körper löst sich gut in Äthylenbromid.

0,2358 g gaben 36,85 ccm N bei 13,5° und 756 mm.

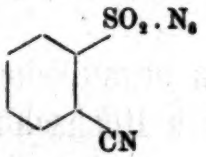
Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4S$:		Gefunden:
N	18,66	18,52 %.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylenbromid (Konstante 63,20).

0,7793 g gaben in 58,44 g Äthylenbromid vom Siedepunkt 129,5° 0,303° Erhöhung.

Molekulargewicht berechnet 300; gefunden 278.

o-Cyanbenzolsulfoazid,



3 g o-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Natriumazid in Wasser 5 Stunden lang geschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit wird abgelassen, noch einmal mit Äther ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers im trockenen Luftstrom bleibt das Azid als weiße, krystallinische Masse zurück. Durch Umschmelzen unter niedrig siedendem Petroläther wird es in großen Rhomboedern erhalten, die bei 40° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Xylol. Wird es auf dem Spatel in die Flamme gebracht, so verbrennt es, ohne zu verpuffen.

2,821 mg gaben 0,663 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_7H_4O_2N_4S$:		Gefunden:
N	26,92	26,85 %.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Nachtrag zu der Abhandlung: „Über Laurents Benzimid (Benzalbenzaldehydcyanhydrin-Acetal)“[1]);

von

Maria Savelsberg.

Herr Professor Darapsky war so freundlich, darauf aufmerksam zu machen, daß die Bildung eines acetalartigen Kondensationsproduktes aus Mandelsäurenitril und Benzaldehyd schon von Stollé[2]) beobachtet und beschrieben worden ist. Stollé gelangt in dieser Abhandlung, die ich zu meinem Bedauern übersehen hatte, zu den gleichen Resultaten wie ich; nur die Angaben über den Schmelzpunkt weichen etwas von meinem Befunde ab: Stollé gibt 196,5° an, während ich als Schmp. 202° erhielt. Auch enthält die Mitteilung Stollés nichts über die Beziehungen dieser acetalartigen Verbindung zu Laurents „Benzimid“, mit dem, wie ich festgestellt habe, das Benzalbenzaldehydcyanhydrin-Acetal identisch ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **93**, 271 (1916).

[2]) Ber. **35**, 1590 (1902).